

Helmut Bauer

EIN BEITRAG ZUR ANALYTIK UND ANWENDUNG
DER SCHWEFLIGEN SÄURE

Frankfurt am Main 1962



Digitized by the Internet Archive
in 2026

EIN BEITRAG ZUR ANALYTIK UND ANWENDUNG DER SCHWEFLIGEN SÄURE

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Doktorgrades
an der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
in
Frankfurt am Main

vorgelegt
von
Helmut B a u e r
aus Garmisch-Partenkirchen
Juni 1962

Gedruckt mit Genehmigung
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main



1. Gutachter: Prof. Dr. Dr. W. Diemair
2. Gutachter: Prof. Dr. Th. Wieland
Tag der mündlichen Prüfung: 20.7.1962

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Professor Dr.ing. et phil. W. D i e m a i r im Institut für Lebensmittelchemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt am Main durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr Dr. W. D i e m a i r, möchte ich an dieser Stelle für die wissenschaftliche Anleitung und die großzügige Förderung meiner Arbeit sehr herzlich danken.

EINLEITUNG

Geschichtlicher Überblick über die Anwendung der Schwefligen Säure	5
Wirkungen der Schwefligen Säure	6
Aufgabenstellung	8

EXPERIMENTELLER TEIL

Vergleich verschiedener Methoden zur Bestimmung der Schwefligen Säure in Lebensmitteln	10
Einteilung der SO ₂ -Bestimmungsmethoden	11
Bewertung der Verfahren nach theoretischen Überlegungen	12
Vergleichende Untersuchung des gravimetrischen, acidimetrischen und komplexometrischen Verfahren	13
Untersuchung eines jodometrischen Verfahrens und einer kombinierten Methode	34
Wertung der geprüften Verfahren	39
Das Auffinden eines Fehlers, der bei der SO ₂ -Bestimmung in senföhlhaltigen Produkten auftrat	41
Versuche, den Fehler auszuschalten	53
Die Anwendung der Schwefligen Säure bei Kartoffeln	57
Untersuchungen über die Schwefelung von Kartoffeln in Abhängigkeit von Alter, Sorte und Lagerungsart	58
Einfluß der Einwirkungsdauer der Sulfitlösung auf den SO ₂ -Gehalt der Kartoffeln	62
Veränderung der Temperatur der Sulfitlösung und ihr Einfluß auf den SO ₂ -Gehalt der geschwefelten Kartoffeln	63
Untersuchung der SO ₂ -Abnahme bei der Lagerung von Kartoffelflocken in Abhängigkeit von der Art der Trocknung und Schwefelung	65
Größe der Aufnahme von SO ₂ beim Verzehr von Gerichten aus geschwefelten Kartoffeltrockenprodukten	68

	Seite
Das Verhalten von Schwefliger Säure in Trockenobst	71
Auswertung der Lagerversuche	82
Größe der Aufnahme von SO_2 beim Verzehr von zubereitetem Trockenobst	85
Das Verhalten der Schwefligen Säure in Essig	88
<u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	92
Literaturverzeichnis	97

E I N L E I T U N G

"Und er rief Eurykleia, die treuliche Amme, und sagte:
'Alte, nun bring mir Feuer und fluchabwendenden Schwefel,
daß ich den Saal ausräuchere'
..... und sie brachte Feuer und Schwefel, aber Odysseus
säuberte räuchernd den Saal der Männer, das Haus und
den Hofraum" (1, 2)

In diesen Versen aus Homers Odyssee wird sehr anschaulich beschrieben, wie sich die Griechen zur Zeit der Entstehung der Epen Homers - etwa um 600 v.Chr. - und wahrscheinlich schon viel früher die baktericide Wirkung der Schwefligen Säure zunutze machten, um die Wohnräume zu säubern - zu desinfizieren würde man heute sagen.

Eine Anwendung der Schwefligen Säure in Lebensmitteln ist uns aus der Zeit der alten Ägypter und auch von den alten Griechen bekannt und zwar die Anwendung der Verbrennungsprodukte des Schwefels bei der Weinbereitung. Strittig ist dabei nur die Frage, ob lediglich die Fässer, oder ob der Wein selbst geschwefelt wurden. (3) Daß die Römer bei der Weinbereitung Schweflige Säure anzuwenden pflegten, finden wir bei CATO, PLUTARCH und HIPPOCRATES erwähnt. (4)

In Deutschland läßt sich die Anwendung des Schwefels, oder besser der Schwefligen Säure, nur bei der Weinbereitung sehr weit zurückverfolgen. Wir können aber mit Sicherheit annehmen, daß auch bei Fleisch und anderen leicht in Fäulnis übergehenden Nahrungsmitteln die Anwendung der Schwefligen Säure bekannt war. Schriftliche Beweise dafür zu bringen, ist aber nicht möglich, weil es sich hierbei weniger um allgemein handwerksübliche Praktiken, die als solche schriftlich festgelegt worden wären, handelte, als um einen in einzelnen Haushalten angewendeten Behelf.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Bereitung von Kartoffelklößen. Hierbei wird die Schweflige Säure zur Erhaltung der hellen Farbe zugesetzt, ein Rezept, das in den Familien seit Generationen von der Mutter auf die Tochter übergeht. Bei der Weinbereitung jedoch ist ihre Anwendung schon für

das Jahr 1487 und 1497 belegt. Interessanterweise waren die damals gebräuchlichen Schwefeldioxydmengen recht gering, gemessen an dem, was heute dem Wein üblicherweise zugesetzt wird. So wurde in der "Fränkischen Punktation" pro Fuder Wein nur die einmalige Anwendung von 1 Lot Schwefel erlaubt, eine Menge, die einem SO_2 -Gehalt des Weines von 40 mg/l entspricht. (5)

Doch wurde auch schon zu dieser Zeit die Anwendung von Schwefliger Säure nicht durchweg als unbedenklich hingenommen: Die Reichsstadt Köln verbot zum Beispiel die Weinschwefelung, weil dadurch "die Natur des Menschen belästigt und der Trinker in Krankheit gebracht" werde (5), ja, es wird sogar berichtet, daß 1465 in Köln ein Stadtrat wegen der Schwefelung von Wein seiner Ratsstelle enthoben, eingekerkert und als unfähig erklärt wurde, mit Wein zu handeln. Bei dieser kritischen Einstellung gegenüber der Schwefligen Säure kann es sich aber nur um Einzelfälle handeln, denn es läßt sich die Tendenz verfolgen, dem Wein immer größere Mengen an Schwefliger Säure zuzusetzen. So stiegen die erlaubten Höchstmengen an Schwefeldioxyd von 40 mg pro Liter über 80 mg pro Liter - 1890 in Bayern erlaubt (3) - und 200 mg pro Liter - nach der Jahrhundertwende in Spanien, Belgien, der Schweiz und Deutschland zugelassen - auf 350 mg pro Liter - in Frankreich und den USA - bis auf 450 mg pro Liter, die nach 1911 in Frankreich zugesetzt werden durften.

Die Vorteile einer Anwendung der Schwefligen Säure als Konservierungsstoff liegen auf der Hand: Bequeme Anwendung, zuverlässige baktericide Wirkung und beim Wein eine Auslese von bestimmten, weitgehend SO_2 -unempfindlichen Gärungserregern und dadurch ein sauberes Vergären sowie auch ein Einfluß auf seine geschmackliche Qualität. (7, 8, 9)

Es erhebt sich nun die Frage, ob die Anwendung dieses Konservierungsmittels keine schädlichen Nebenwirkungen im menschlichen Organismus hervorruft.

Es ist bekannt, daß die Sulfite Blut- und Magengifte sind und Blutveränderungen, Betäubungen und Krämpfe erzeugen. (10)
Nach EICHHOLTZ besteht die Wirkung der Schwefligen Säure

als keimtötendes Mittel in einer Zerstörung des Vitamins B₁, (11) ohne welches die Mikroorganismen nicht gedeihen können. Da für den Menschen das Vitamin B₁ eine, wie die Bezeichnung "Vitamin" sagt, lebensnotwendige Substanz ist, so würde seine Zerstörung durch Schweflige Säure durchaus als sehr bedenklich zu bezeichnen sein. Nach FLURY und ZANGGER wurden schon durch wenige Milligramme schwefligsaurer Salze Lebeschmerzen erzeugt, bei Einnahme größerer Mengen sollen starke Darmstörungen, Kopfschmerzen, Veränderungen des Blutfarbstoffes sowie Nephritis, Blutungen und Aborte beobachtet worden sein. (12) KIONKA berichtet sogar, daß bei Hunden, an die sulfithaltige Präservesalze in einer für die Konservierung üblichen Menge verfüttert wurden, Gefäßverlegungen, Blutungen, entzündliche oder degenerative Prozesse und bei trächtigen Tieren Frühgeburten aufgetreten seien. (13)

Nun wurden andererseits schon im Jahre 1910 in Frankreich an Versuchspersonen bis zu 650 mg Schwefliger Säure im Wein verabreicht, ohne daß man nachteilige Folgen hätte feststellen können. (14) Ausserdem stehen die oben angeführten Angaben im Widerspruch zu einer Arbeit von LOCKETT und NATOFF, (15) deren Ergebnis kurz besagt, daß nach dreijähriger Verabreichung von Trinkwasser, das mit 750 ppm SO₂ versetzt war, an drei Generationen von Ratten "das Pyrosulfit ohne Einfluß auf das Wachstum, die Nahrungs- und Flüssigkeitsaufnahme und die Abgabe der Faeces war. Es beeinflusste die Fruchtbarkeit ebensowenig wie das Gewicht der neugeborenen Tiere oder die Lactation; auch die Häufigkeit von Tumorbildungen wurde nicht beeinflusst". Im Verlauf ihrer Arbeit wird die Möglichkeit einer Reaktion von Schwefliger Säure mit Fermenten (Vitamin B₁) der Nahrungsstoffe zugestanden, weshalb die Verfütterung von SO₂ im Trinkwasser erfolgte. Da das SO₂ aus dem Trinkwasser sogleich im Verdauungsapparat zum Sulfat oxydiert wird, kann es seine vitaminfeindliche Wirkung auf die Nahrungsstoffe nicht ausüben. Aus dieser Überlegung lassen sich vielleicht zum Teil die widerspruchsvollen Ergebnisse der angeführten Arbeiten erklären, da die Tiere, welche im Verlauf der von KIONKA berichteten Versuche Noxen zeigten, die schwefligsauren Salze sicher unter das Futter gemischt erhielten.

Das Ziel der in dieser Arbeit dargelegten Untersuchungen war:

- I. Der Vergleich verschiedener Methoden zur Bestimmung der Schwefligen Säure in Lebensmitteln
- II. Das Auffinden eines Fehlers, der bei der SO_2 -Bestimmung in Senfö1-haltigen Produkten auftrat.
- III. Die Beobachtung des Verhaltens von Kartoffeln bei der Schwefelung, insbesondere der Einfluß der Schwefelungsbedingungen und der Kartoffelsortenwahl auf den SO_2 -Gehalt der Trockenprodukte.

Weiterhin die Untersuchung von

- a) geschwefelten Kartoffelprodukten
- b) geschwefeltem Trockenobst
- c) geschwefeltem Essig

sowie der durchschnittlichen Schwefeldioxydaufnahme beim Verzehr dieser Produkte.

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Vergleich verschiedener Methoden zur Bestimmung der Schwefligen Säure in Lebensmitteln

In der Bundesrepublik Deutschland ist die Anwendung von SO_2 als technischer Hilfsstoff nach §4 Abs.3 des Lebensmittelgesetzes nicht zulassungspflichtig, als Konservierungsstoff dagegen ist es nicht zugelassen. (16) Ausnahmen von dem Verbot sind aber vorhanden. So ist bei der Weinbereitung das Schwefeln erlaubt, "..... sofern hierbei nur kleine Mengen von Schwefliger Säure oder Schwefelsäure in die Flüssigkeit gelangen". (17) Über die Auslegung des Begriffs "kleine Mengen" existieren verschiedene Ansichten. Allgemein gelten 50 mg freie und 200 mg gesamte Schweflige Säure als Grenze - Urteil des Landgerichts Frankenthal (18) - während in Hessen nach einem Erlass des Hessischen Ministers für Arbeit, Volkswohl und Gesundheitswesen 300 mg gesamte Schweflige Säure als obere Grenze gelten.

In der oben zitierten "Verordnung zur Ausführung des Weingesetzes" wird für Traubensüßmoste der Zusatz an Schwefliger Säure auf 125 mg pro Liter beschränkt.

In der Fruchtbehandlungsverordnung wird Schwefeldioxyd als "fremder Stoff" für bestimmte, einzeln aufgeführte Produkte zugelassen, falls die angegebenen Höchstmengen nicht überschritten werden. (19) Im Fall des Trockenobstes wird die Schweflige Säure nicht nur als Konservierungsstoff betrachtet, da der hohe Zuckergehalt der Früchte einen mikrobiell bedingten Verderb weitgehend verhindert, sondern auch als ein Mittel zur Erhaltung des hellen Farbtons der Trockenfrüchte.

Weil nun der Gesetzgeber die Anwendung der Schwefligen Säure teils ganz verbietet, teils nur unter Berücksichtigung bestimmter Höchstmengen erlaubt, ergibt sich für die Lebensmittelüberwachung das Problem, die in den einzelnen Produkten befindliche Menge an Schwefliger Säure genau zu bestimmen. Hierfür war eine geeignete Methode zu entwickeln, die auch reproduzierbare Werte liefert.

Die derzeit üblichen Methoden zur Bestimmung der Schwefligen Säure kann man in folgende Gruppen unterteilen:

- 1.) Gravimetrische Methoden
- 2.) Verfahren, welche die Schweflige Säure anhand ihrer reduzierenden Wirkung bestimmen
- 3.) Alkalimetrische Methoden
- 4.) Kolorimetrische Verfahren
- 5.) Komplextometrische Methoden

Nachfolgend sollen die einzelnen Gruppen näher erläutert werden:

- 1.) Gravimetrische Methoden: MONIER-WILLIAMS (20) lassen die Schweflige Säure aus dem Lebensmittel mit Phosphorsäure in Freiheit setzen und in eine Vorlage übertreiben, wo sie zu Schwefelsäure oxydiert wird und das entstandene Sulfat mit Bariumchloridlösung gefällt wird. Ähnlich arbeitet ROTHENFUSSER (21), der das übergetriebene Schwefeldioxyd mit Wasserstoffperoxyd oxydiert, als Benzidinsulfat ausfällt und dieses dann auswiegt.
- 2.) Methoden, die mit der reduzierenden Wirkung der Schwefligen Säure arbeiten: Ursprünglich wurde eine wässrige Lösung oder Aufschlämmung der Analysesubstanz direkt mit Jodlösung titriert und von dem Ergebnis ein Blindwert, der nach Abtreiben der Schwefligen Säure titriert wird, abgezogen. Es wurde auch versucht, die Schweflige Säure durch Destillation abzutrennen, in einer Vorlage aufzufangen und dann mit Jodlösung zu titrieren. Zu diesen Verfahren gehört eine Methode, die in neuerer Zeit von DIEMAIR, KOCH und HESS (22) beschrieben wird. Sie arbeitet mit einem Puffergemisch als Auffangflüssigkeit und stellt eine Weiterentwicklung des Verfahrens von DEIBNER (23) dar. Eigentlich gehören in diese Rubrik auch die unter Nr.4 angeführten Verfahren, sie werden aber zur besseren Übersicht getrennt behandelt.
- 3.) Die alkalimetrischen Verfahren: Das meist durch Destillation abgetrennte Schwefeldioxyd wird durch Oxydation in Schwefelsäure übergeführt und diese mit einer Lauge titriert. (24, 25)

- 4.) Nach den kolorimetrischen Verfahren wird die reduzierende Wirkung der Schwefligen Säure zur Bildung oder Schwächung eines Farbstoffes benutzt und aus der Stärke beziehungsweise der Abnahme der Färbungsintensität der Gehalt an Schwefliger Säure ermittelt. Abgetrennt wird bei diesen Verfahren meistens ebenfalls durch eine Destillation. RICHTER und KNY (26) arbeiten mit Malachitgrünlösungen, die durch Schwefeldioxyd entfärbt werden. DUPAIGNE (27) dagegen lässt die Färbung messen, die aus Fuchsin, Formaldehyd und SO_2 in saurem Milieu entsteht.
- 5.) Komplexometrische Methoden: Hier wird die Schweflige Säure wiederum durch Destillation abgetrennt, mit Oxydationsmitteln zur Schwefelsäure oxydiert, mit einer gemessenen Menge Bariumchloridlösung ausgefällt und der unverbrauchte Rest komplexometrisch zurücktitriert. Dieses Verfahren wurde aus der komplexometrischen Sulfatbestimmung nach WILSON (28) von REITH - WILLEMS für die Bestimmung von Schwefliger Säure in Lebensmitteln umgearbeitet. (25) Ein in den wesentlichen Punkten gleiches Verfahren beschreiben ZDENEK MALKUS und MILAN FARA (29), sie benutzen allerdings noch den Apparat nach Rothenfusser, fällen aber das abgetrennte Schwefeldioxyd nach Oxydation ebenfalls als Bariumsulfat aus und titrieren das überschüssige Barium zurück.

Bewertung der Verfahren nach theoretischen Überlegungen:

Eindeutige Ergebnisse sind von dem Verfahren nach Monier-Williams zu erwarten, da spezifisch nur die Substanzen bestimmt werden, die sich zu Schwefelsäure oxydieren lassen, flüchtig sind und durch Phosphorsäure in Freiheit gesetzt werden. Oxydationsverluste werden bei diesem Verfahren durch die Destillation im Kohlendioxydstrom vermieden. Die Arbeitsweise von Rothenfusser scheint demgegenüber nicht so günstig zu sein, da Störungen, z.B. durch Aldehyde, möglich sind. (21) Auch dürfte sich die Destillation ohne Kohlendioxyd oder Stickstoff als ungünstig erweisen; ausserdem ist die Löslichkeit von Benzidinsulfat - 1,8 mg in 100 ml bei Annahme günstigster Lösungsmittelmischung - doch ganz beträchtlich größer als diejenige von Bariumsulfat - 0,22 mg in 100 ml -;

dadurch würde diese Methode erheblich unempfindlicher als die oben beschriebene.

Die komplexometrische Methode müsste, rein theoretisch, gleich gute Werte liefern wie die gravimetrische Methode nach Monier-Williams, da sie alle Vorteile, die diese Methode zeigt, ebenfalls aufweist.

Der alkalimetrischen Methode dürfte wegen fehlender Spezifität von vornherein nur ein orientierender Wert beizumessen sein, da zum Beispiel durch mit übergegangene Fruchtsäuren ebenfalls Schwefeldioxyd vorgetäuscht würde.

Desgleichen kann man wohl auch die Bestimmungen anhand des Reduktionsvermögens als unspezifisch bezeichnen.

Vergleichende Untersuchung verschiedener Verfahren zur Bestimmung von Schwefliger Säure

Es wurden zunächst die beiden, nach theoretischen Überlegungen als weitestgehend spezifisch erkannten Methoden nach Monier - Williams und nach Reith - Willems in vergleichenden Versuchen überprüft.

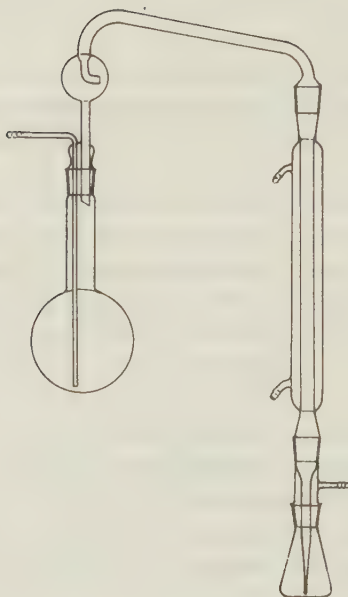
Beschreibung der Bestimmungsverfahren:

1.) Das gravimetrische Verfahren (Beschreibung nach Beythien-Diemair) (30)

"Prinzip: Trennung der Schwefligen Säure durch Destillation im Kohlensäurestrom von störenden Stoffen, Oxydation der Schwefligen Säure zu Schwefelsäure und Fällung desselben als Bariumsulfat, das nach dem Filtrieren gegläht und als Bariumsulfat gewogen wird.

Reagentien: Jodlösung (5 g Jod und 7,5 g Kaliumjodid mit Wasser zu 1 Liter gelöst), oder 50 - 80 ml schwefelsäurefreies Wasserstoffperoxyd (3%-ig); Bariumchloridlösung (1 Teil krist. Bariumchlorid in 10 Teilen Wasser gelöst); Phosphorsäure $d = 1,3$.

Ausführung: Ein Destillierkolben von 500 ml Inhalt wird mit einem zweimal durchbohrten Stopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung führt ein Glasrohr bis auf den Boden des Kolbens, die andere nimmt ein im Kolbenhals endendes Rohr mit Tropfenfänger auf, das oberhalb der Kugel des letzteren im Knie abgelenkt und mit seinem absteigenden Teil durch einen Kork dicht mit einem Liebig-schen Kühler ver-



Apparatur für die gravimetrische
Bestimmung der Schwefligen Säure

bunden ist. Das Rohr des Tropfenfängers reicht ein erhebliches Stück in das Kühlrohr hinein. Als Vorlage dient ein Becherglas.

Man leitet durch das bis auf den Boden des Kolbens führende Rohr reines gewaschenes Kohlendioxyd, bis alle Luft aus dem Apparat verdrängt ist, bringt dann in die Vorlage etwa 50 ml Jodlösung, lüftet den Stopfen des Destillierkolbens und lässt die Untersuchungslösung in den Kolben fließen. Nachdem noch 10 ml Phosphorsäure ($d = 1,30$) zugegeben wurden und der Kolben wieder verschlossen ist, erhitzt man die Untersuchungslösung vorsichtig und destilliert sie unter stetigem Durchleiten von Kohlendioxyd, bis die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen ist.

Man setzt nunmehr der Jodlösung, die noch etwas braun gefärbt sein muß, etwas Salzsäure zu, erhält die Flüssigkeit bis zur Entfernung des größten Teils des Jodes im

Sieden und fällt die entstandene Schwefelsäure mit Bariumchloridlösung aus. Der Niederschlag von Bariumsulfat wird in bekannter Weise weiterbehandelt.

Berechnung: Bariumsulfat $\times 0,2744$ = Schwefeldioxyd."

Für die Untersuchungen wurde dieses Verfahren etwas abgeändert. Zur Oxydation der Schwefligen Säure zu Schwefelsäure wurde, wie von Beythien - Diemair in einer Fußnote vorgeschlagen wird, Wasserstoffsuperoxyd verwendet, wie auch schon von FRANZ und SONNTAG (24) empfohlen wurde. Zur Freisetzung der Schwefligen Säure aus dem Analysenmaterial wurde statt Phosphorsäure Salzsäure genommen, um die Zerlegung auch sehr stabiler Komplexe zu gewährleisten. (25, 31). Ferner wurde nach einigen Versuchen auch für die gravimetrische Bestimmung die Apparatur nach Reith-Willems benutzt, die neben dem Vorzug besserer Handlichkeit noch den Vorteil aufweist, in wesentlich geringeren Flüssigkeitsmengen auffangen zu können, was der Empfindlichkeit der Methode zugute kommt, da dann auch in stärkeren Konzentrationen gefällt werden kann.

2.) Das komplexometrische Verfahren nach Reith - Willems (25)

"Prinzip: Die Schweflige Säure wird durch Kochen des Lebensmittels mit verdünnter Salzsäure in Freiheit gesetzt und durch Einleiten von Kohlendioxyd in eine Lösung von Wasserstoffperoxyd übergetrieben. Die gebildete Schwefelsäure titriert man mit Alkalihydroxydlösung.¹⁾ In derselben Lösung kann man das Sulfation mittels Bariumchlorid fällen, der Überschuß von Bariumchlorid wird komplexometrisch titriert.

Reagentien:

Wasser: Bidestilliertes Wasser aus einer Vollglasapparatur oder demineralisiertes Wasser. Es soll frei von Calcium, Magnesium und Kupfer sein. (32)

Ammoniak - Ammoniumchloridpuffer: 10 g Magnesiumkomplexon (Magnesium - Dikaliumsalz der Äthylendiamin - N - N' - tetraessigsäure) werden in 200 ml Wasser gelöst, diese Lösung wird mit einer solchen von 70 g Am-

1) Dieses Verfahren wurde im Vorstehenden getrennt als acidimetrische Methode aufgeführt.

moniumchlorid in 1800 ml 25%-igem Ammoniak vermisch. Bariumchloridlösung 0,0100 molar: 2,4431 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ pro anal. in Wasser zu 1000 ml gelöst.

Bromphenolblaulösung: 100 mg Bromphenolblau in 100 ml 20%-igem Äthanol. p_H - Intervall 3,0 - 4,6.

Komplexonlösung 0,02 - molar: 7,444 g Dinatriumsalz der Äthylendiamin - N - N' - tetraessigsäure in Wasser zu 1000 ml gelöst. Der Titer der Lösung ist von Zeit zu Zeit zu kontrollieren.

Eriochromschwarz - T - Lösung: 0,5 g Eriochromschwarz T und 4,5 g Hydroxylaminhydrochlorid in 96%-igem Äthanol zu 100 ml gelöst. Die Lösung ist etwa 3 Wochen haltbar.

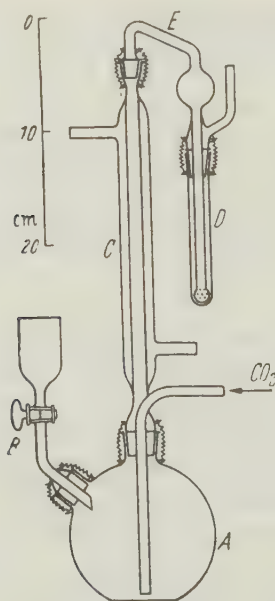
Natriumhydroxydlösung 0,1 normal

Wasserstoffperoxydlösung 3%-ig pro anal. frei von Schwefelsäure

Salzsäure 15 %-ig pro anal.

Salzsäure 2 - normal pro anal.

Kohlensäuregas "sehr rein" aus der Bombe.



Apparatur
zur SO_2 -
Bestimmung
nach Reith-
Willems

Der Apparat (siehe Zeichnung auf der vorigen Seite) besteht aus 5 Teilen. A ist ein 1 l - Kolben mit 2 Schliffen B 34. D ist ein Recipient mit 25 ml Inhalt; Das Gas entweicht durch eine Kugel mit vielen kleinen Löchern. Das Verbindungsstück E ist mit Schliffen B 12,5 und B 19 versehen. Alle Schliffe werden mit Silikonfett gedichtet und mit Federn geklammert.

Ausführung

Freisetzung von SO_2 und alkalimetrische Titration:
In den Kolben A werden 150 ml Wasser gebracht; durch die ganze Apparatur wird mindestens eine Viertelstunde lang Kohlensäuregas geleitet (100 ml/min.). Darauf werden in den Recipienten D 10 ml 3%-ige Wasserstoffperoxydlösung gebracht. Schließlich wird ohne Unterbrechung des Kohlensäurestroms die abgewogene oder abgemessene Probe (p Gramm oder ml) mittels 130 ml Wasser durch den Trichter B in den Kolben A eingeführt. Falls die Probe fest ist, entfernt man den Trichter während möglichst kurzer Zeit zum unmittelbaren Einfüllen durch den Schliff. Man setzt durch den Trichter 40 ml 15 %-ige Salzsäure zu, stelle die Wasserkühlung an und erhitzt den Inhalt des Kolben A 1 Stunde lang zum Sieden. Die Verwendung einer Heizhaube beugt einer Verkohlung vor.

Nach Ablauf der Siedezeit wird der Hahn des Trichters B geöffnet, die Verbindung mit der Kohlensäurebombe getrennt und die Erhitzung des Kolbens A beendet sowie die Kühlung abgestellt.

Der Inhalt des Recipienten D wird darauf mit wenig Wasser in einen weithalsigen Erlenmeyerkolben von 200 ml Inhalt gespült. Der Kolben wird eine Viertelstunde auf dem Wasserbad erhitzt und dann abkühlen gelassen. Nach Zusatz von 3 Tropfen Bromphenolblaulösung wird mit 0,1 - normaler Natriumhydroxydlösung aus einer 5 ml Burette bis zum Farbumschlag von gelb auf violettblau titriert (Verbrauch a ml).

Komplexometrische Titration:

Die bei der alkalimetrischen Titration erhaltene Lösung erhitzt man 5 Minuten lang zum Sieden, in die siedende Flüssigkeit bringt man darauf mit einer Pipette eine bestimmte Menge der 0,01 m - Bariumchloridlösung. Diese Menge wird an Hand des Ergebnisses der alkalimetrischen Titration so gewählt, daß nicht mehr als 0,1 Millimole Bariumchlorid im Überschuß vorhanden sind. (ml zuzusetzende Bariumchloridlösung = $b = 5a + 5$ bis $5a + 10$) Man erhält nach Zusatz der Bariumchloridlösung noch 1 Minute am Sieden und stellt dann den Kolben 1 Stunde lang auf ein siedendes Wasserbad. Danach wird der Kolben, dessen Inhalt farblos oder nur ganz schwach blau ist, abgekühlt und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Es werden der Reihe nach zugesetzt: 4 ml Ammoniak - Ammoniumchloridpuffer, 1 ml 2n - Salzsäure und 7 Tropfen Eriochromschwarzlösung. Anschließend wird sofort mit der 0,02 m - Komplexonlösung aus der Mikrobürette titriert, bis die Flüssigkeit rein blau geworden ist (Verbrauch c ml). Die Komplexonlösung wird auf Bariumchloridlösung (zum Beispiel auf 10 ml) eingestellt, deren Titer als genau 0,0100 molar angenommen wird.

Berechnung:

Der Gehalt an Schwefliger Säure in der Probe beträgt:

a) aus der alkalimetrischen Titration berechnet:

$$\frac{3200 \times a}{p} \text{ mg SO}_2 / \text{kg bzw. l}$$

b) aus der komplexometrischen Titration berechnet:

$$\frac{640 \times (b - 2c)}{p} \text{ mg SO}_2 / \text{kg bzw. l}$$

In diesen Formeln bedeuten:

a = ml 0,100 n - Natriumhydroxydlösung, für die alkalimetrische Titration verbraucht

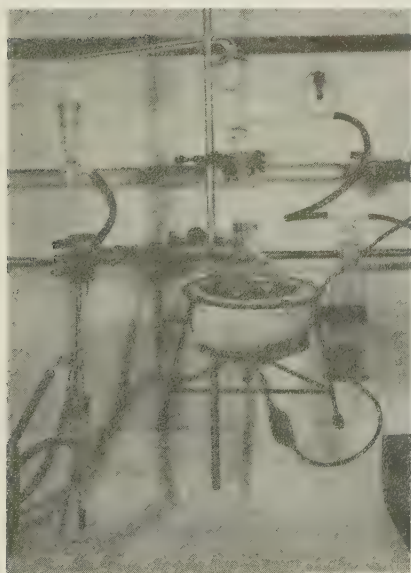
b = ml 0,100 m - Bariumchloridlösung, zur Fällung des Sulfations zugesetzt

c = 0,0200 m - Komplexonlösung, für die Titration des Bariumchloridüberschusses verbraucht

p = g oder ml Einwaage

Die Vorschrift wurde unverändert übernommen, nur wurde statt Bromphenolblau, das bei einem p_H - Intervall von 3,0 - 4,6 keinen sehr gut und scharf sichtbaren Farbumschlag aufweist, Tashiro - Mischindikator benutzt, der einen gut wahrnehmbaren, scharfen Farbumschlag zwischen p_H 5,2 - 5,6 zeigt.

Die geringe Haltbarkeit der Eriochromschwarz - T - Lösung, wie sie auch von SCHWARZENBACH (41) und PRIBIL (42) angegeben wird, ist durch die vorgeschlagene Zugabe von Hydroxylaminhydrochlorid, durch die Spuren von Metallen, die eine Polymerisation des Indikators hervorrufen würden, unschädlich gemacht werden, kein Problem mehr (43). So hielten sich Indikatorlösungen der angegebenen Zusammensetzung in einer dunklen Pipettenflasche gut, in einem Fall war eine Indikatorlösung noch nach 4 Monaten völlig einwandfrei und zeigte ein ganz normales Verhalten bei der Titration.



Apparat für die gravimetrische Bestimmung



Apparat nach Reith - Willems

Für die vergleichende Untersuchung der Genauigkeit und der unteren Empfindlichkeitsgrenze wurden jeweils 10 ml einer reinen wässrigen Natriumpyrosulfitlösung von der angegebenen Stärke eingesetzt. Der Gehalt der Lösungen wurde bei jedem Versuch jodometrisch kontrolliert. Es wurden 5 Versuche angestellt, deren Mittelwert als Ergebnis angenommen wurde.

Komplexometrisch gefunden			Gravimetrisch gefunden		
ppm	Mittelwert	% der vorgelegten Menge	ppm	Mittelwert	% der vorgelegten Menge
Gehalt der eingesetzten Lösung = 13,6 ppm, = 0,136 mg/10 ml SO_2					
19,0	19,6	140	--	--	--
20,0					
18,0					
21,0					
20,0					
Gehalt der eingesetzten Lösung = 22,7 ppm = 0,227 mg/10 ml SO_2					
22,0	19,0	84	--	--	--
19,0					
18,0					
16,0					
20,0					
Gehalt der eingesetzten Lösung = 45,4 ppm = 0,454 mg/10 ml SO_2					
38,0	39,2	86	14,0	20,4	45
40,0			27,0		
41,0			16,0		
38,0			25,0		
39,0			20,0		

Komplexometrisch gefunden			Gravimetrisch gefunden		
ppm	Mittelwert	% der vorgelegten Menge	ppm	Mittelwert	% der vorgelegten Menge
Gehalt der eingesetzten Lösung = 90,8 ppm = 0,908 mg/10 ml SO ₂					
86,0	84,9	93,5	81,0	73,0	80,4
83,0			70,0		
86,0			71,0		
84,0			73,0		
85,0			70,0		
Gehalt der eingesetzten Lösung = 227 ppm = 2,27 mg/10 ml SO ₂					
232,0	228,0	100,4	222,0	218,2	96,1
223,0			218,0		
230,0			215,0		
228,0			220,0		
227,0			216,0		
Gehalt der eingesetzten Lösung = 318 ppm = 3,18 mg/10 ml SO ₂					
324,0	322,8	101,5	288,0	306,2	96,3%
324,0			323,0		
320,0			310,0		
322,0			301,0		
324,0			309,0		
Gehalt der eingesetzten Lösung = 408 ppm = 4,08 mg/10 ml SO ₂					
412,0	409,2	100,3	415,0	418,2	102,5
408,0			426,0		
408,0			416,0		
409,0			418,0		
409,0			416,0		

Komplexometrisch gefunden			Gravimetrisch gefunden		
ppm	Mittelwert	% der vorgelegten Menge	ppm	Mittelwert	% der vorgelegten Menge
Gehalt der vorgelegten Lösung = 454 ppm = 4,54 mg/10 ml SO ₂					
448,0	450,6	99,3	431,0	434,6	96,0
453,0			440,0		
450,0			434,0		
451,0			435,0		
451,0			433,0		
Gehalt der vorgelegten Lösung = 680 ppm = 6,80 mg/10 ml SO ₂					
704,0	693,0	102,0	719,0	712,0	105,0
683,0			716,0		
690,0			707,0		
696,0			703,0		
692,0			715,0		
Gehalt der vorgelegten Lösung = 908 ppm = 9,08 mg/10 ml SO ₂					
932,0	926,8	102,0	906,0	910,0	100,0
925,0			914,0		
919,0			909,0		
928,0			911,0		
930,0			910,0		
Gehalt der vorgelegten Lösung = 1130 ppm = 11,30 mg/100 ml SO ₂					
1161,0	1139,8	100,6	1142,0	1152,8	102,0
1114,0			1172,0		
1150,0			1150,0		
1126,0			1145,0		
1139,0			1155,0		

Komplexometrisch gefunden			Gravimetrisch gefunden		
ppm	Mittel- wert	% der vor- gelegten Menge	ppm	Mittel- wert	% der vor- gelegten Menge
Gehalt der eingesetzten Lösung = 1360 ppm = 13,60 mg/10 ml SO ₂					
1310,0	1313,8	96,7	1400,0	1396,0	102,4
1320,0			1394,0		
1310,0			1390,0		
1317,0			1403,0		
1312,0			1393,0		
Gehalt der eingesetzten Lösung = 1810 ppm = 18,10 mg/10 ml SO ₂					
1850,0	1815,0	100,0	1869,0	1856,5	102,4
1770,0			1843,0		
1835,0			1850,0		
1800,0			1859,0		
1820,0			1862,0		
Gehalt der eingesetzten Lösung = 2270 ppm = 22,70 mg/10 ml SO ₂					
2000,0	2028,0	89,5	2320,0	2324,0	102,3
2080,0			2335,0		
2010,0			2315,0		
2050,0			2325,0		
2000,0			2325,0		

Obige Versuche zeigen deutlich, daß die komplexometrische Methode eine erheblich größere Empfindlichkeit aufweist als die gravimetrische, liefert sie doch schon bei 0,9 mg SO₂ einen Wert, der eine Genauigkeit von 93,5 % im Mittel hat, der schlechteste Wert der entsprechenden Fünferreihe liegt mit 91,5 % auch noch wesentlich besser als der entsprechende gravimetrische Wert mit 80,4 % im Durchschnitt. Lediglich bei sehr hohen Werten zeigt sich die gravimetrische

Methode als gleichwertig oder leicht überlegen. In der Praxis wird man allerdings bei so hohen SO_2 - Konzentrationen nach Möglichkeit mit verdünnten Lösungen arbeiten.

Eine zweite Versuchsreihe wurde angesetzt, bei der an einer größeren Anzahl von Versuchen in dem für die Praxis wichtigen Bereich von 300 ppm bis 30 ppm, bei Einsatz von jeweils 10 ml, die Genauigkeit und, was ja ebenso wichtig ist, der durchschnittliche Fehler der komplexometrischen, gravimetrischen und acidimetrischen Verfahren verglichen werden sollten.

Gravimetrische Ergebnisse		Komplexometrische Ergebnisse		Acidimetrische Ergebnisse	
in ppm	in % der vorgeleg- ten Menge	in ppm	in % der vorgeleg- ten Menge	in ppm	in % der vorgeleg- ten Menge
Beim Einsatz von 320,3 ppm SO_2 = 3,20 mg pro Versuch					
313,0	98,0	319,0	99,6	3323,0	100,8
316,0	98,8	317,0	99,0	320,0	99,9
321,0	100,3	320,0	99,9	330,0	103,0
310,0	96,8	325,0	101,5	330,0	103,0
318,0	99,4	319,0	99,6	320,0	99,9
318,0	99,4	323,0	100,8	323,0	100,8
318,0	99,4	317,0	99,0	323,0	100,8
321,0	100,3	320,0	99,9	323,0	100,8
316,0	98,8	320,0	99,9	330,0	103,0
316,0	98,8	320,0	99,9	330,0	103,0
Mittelwerte:					
316,7	99,00	320,0	99,91	325,2	101,50
Durchschnittlicher Fehler:					
± 2,5	± 0,76	± 1,4	± 0,5	± 3,84	± 1,0

Gravimetrische Ergebnisse		Komplexometrische Ergebnisse		Acidimetrische Ergebnisse	
in ppm	in % der vorgelegten Menge	in ppm	in % der vorgelegten Menge	in ppm	in % der vorgelegten Menge
Beim Einsatz von 256,2 ppm SO ₂ = 2,56 mg pro Versuch					
247,0	96,4	254,0	99,1	266,0	103,8
250,0	97,6	254,0	99,1	266,0	103,8
250,0	97,6	255,0	99,5	259,0	101,9
250,0	97,6	255,0	99,5	259,0	101,9
250,0	97,6	260,0	101,5	266,0	103,8
250,0	97,6	253,0	98,8	275,0	107,4
247,0	96,4	254,0	99,1	266,0	103,8
247,0	96,4	254,0	99,1	259,0	101,9
250,0	97,6	255,0	99,5	262,0	102,3
250,0	97,6	255,0	99,5	266,0	103,8
Mittelwerte:					
249,1	97,24	254,9	99,47	264,4	103,44
Durchschnittlicher Fehler:					
± 1,26	± 0,5	± 1,10	± 0,33	± 3,7	± 1,15
Beim Einsatz von 192,2 ppm SO ₂ = 1,92 mg pro Versuch					
187,0	97,1	188,0	97,9	205,0	106,8
189,0	98,5	192,0	99,9	202,0	105,1
189,0	98,5	188,0	97,9	202,0	105,1
184,0	95,8	188,0	97,9	198,0	103,0
187,0	97,1	188,0	97,9	208,0	108,3
187,0	97,1	192,0	99,9	218,0	113,4
184,0	95,8	190,0	98,9	208,0	108,3
187,0	97,1	192,0	99,9	198,0	103,0
184,0	95,8	192,0	99,9	202,0	105,1
189,0	98,5	196,0	102,0	205,0	106,8
Mittelwerte:					
186,7	97,13	190,6	99,21	204,6	106,49
Durchschnittlicher Fehler:					
± 1,62	± 0,59	± 2,2	± 1,11	± 4,2	± 2,23

Gravimetrische Ergebnisse		Komplexometrische Ergebnisse		Acidimetrische Ergebnisse	
in ppm	in % der vorgeleg- ten Menge	in ppm	in % der vorgeleg- ten Menge	in ppm	in % der vorgeleg- ten Menge
Beim Einsatz von 128,1 ppm SO ₂ = 1,28 mg pro Versuch					
132,0	102,8	124,0	97,0	141,0	109,9
124,0	96,4	124,0	97,0	144,0	112,4
118,0	92,1	131,0	102,0	144,0	112,4
118,0	92,1	128,0	99,0	160,0	124,9
123,0	96,0	128,0	99,0	157,0	122,6
118,0	92,1	125,0	97,9	141,0	109,9
124,0	96,4	125,0	97,9	144,0	112,4
121,0	94,2	124,0	97,0	141,0	109,9
126,0	98,5	124,0	97,0	144,0	112,4
126,0	98,5	124,0	97,0	147,0	114,8
Mittelwerte:					
123,0	95,95	125,7	98,08	146,3	114,16
Durchschnittlicher Fehler:					
± 3,4	± 2,63	± 1,98	± 0,65	± 5,0	± 3,97
Beim Einsatz von 64,1 ppm SO ₂ = 0,64 mg pro Versuch					
60,0	94,2	64,0	100,0	93,0	145,0
55,0	85,7	72,0	113,0	90,0	139,0
58,0	89,9	72,0	113,0	83,0	129,0
63,0	98,4	63,0	98,0	83,0	130,0
55,0	85,7	64,0	100,0	77,0	120,0
58,0	89,9	64,0	100,0	74,0	115,0
55,0	85,7	64,0	100,0	74,0	115,0
58,0	89,9	64,0	100,0	77,0	120,0
60,0	94,2	72,0	113,0	83,0	130,0
60,0	94,2	67,0	105,0	83,0	130,0
Mittelwerte:					
58,2	90,78	66,6	104,2	81,7	127,3
Durchschnittlicher Fehler:					
± 2,0	± 3,58	± 3,3	± 5,44	± 5,0	± 7,12

Gravimetrische Ergebnisse		Komplexometrische Ergebnisse		Acidimetrische Ergebnisse	
in ppm	in % der vorgelegten Menge	in ppm	in % der vorgelegten Menge	in ppm	in % der vorgelegten Menge
Beim Einsatz von 32,0 ppm SO ₂ = 0,32 mg pro Versuch					
27,0	85,6	33,0	103,0	48,0	150,0
27,0	85,6	36,0	113,0	48,0	150,0
27,0	85,6	36,0	113,0	42,0	131,0
30,0	94,4	38,0	119,0	45,0	141,0
27,0	85,6	33,0	103,0	48,0	150,0
33,0	102,8	33,0	103,0	48,0	150,0
27,0	85,6	36,0	113,0	42,0	131,0
27,0	85,6	36,0	113,0	48,0	150,0
27,0	85,6	38,0	119,0	45,0	141,0
30,0	94,4	33,0	103,0	48,0	150,0
Mittelwerte:					
28,2	89,08	35,2	110,2	46,2	144,4
Durchschnittlicher Fehler:					
± 1,7	± 4,87	± 1,76	± 5,76	± 2,16	± 6,72

Auswertung

Die Tabelle zeigt, daß in dem für die Praxis üblichen Bereich die komplexometrische und die gravimetrische Methode gute Ergebnisse bringen. Die komplexometrische Methode liefert genauere Werte, die sehr gut mit den bei Reith - Willems (25) angegebenen übereinstimmen, - sie geben nämlich in ihrer Arbeit an, im Bereich zwischen 1 - 6 mg 95 - 99 % wiedergefunden zu haben. Der durchschnittliche Fehler, berechnet für die erzielten Durchschnittswerte, liegt bei beiden Methoden sehr günstig.

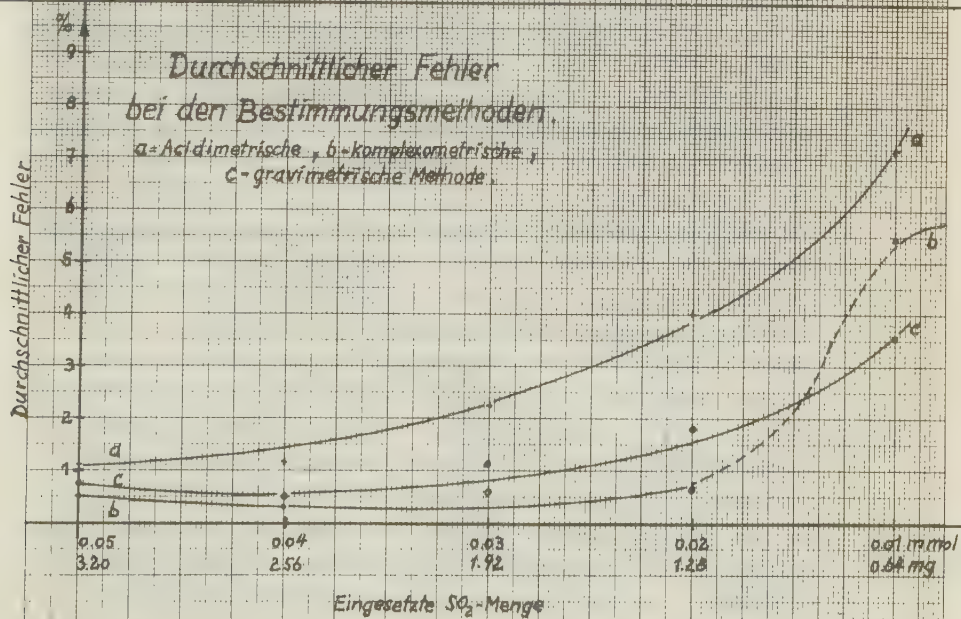
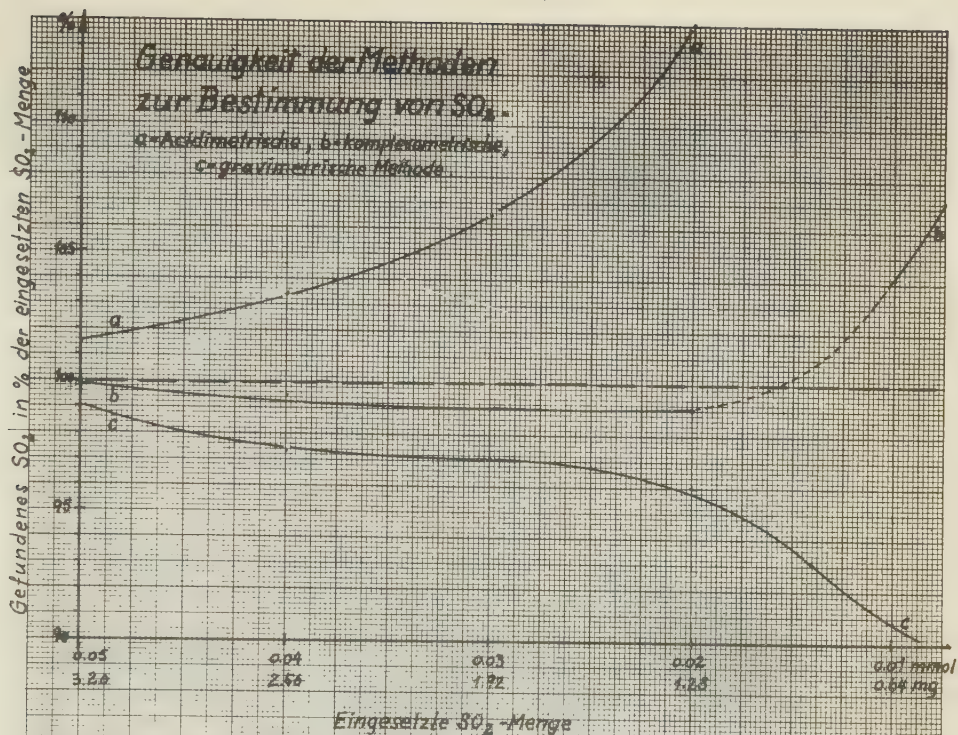
Daß bei der komplexometrischen Methode bei sehr niedrigen - und nur da! - Einwaagen leicht etwas zu hohe Werte erzielt werden, liegt daran, daß bei der Titration zum Wegtitrieren des letzten Rotstiches die Tropfen, die aus der Bürette kommen, einfach zu groß sind und einen zu hohen Verbrauch vortäuschen. Man könnte, wenn Bedarf besteht, mit der Empfind-

lichkeit in diesem Bereich vielleicht noch höher kommen, wenn man schwächere Lösungen zum Titrieren verwenden würde; allerdings wird auch durch Nachlösen von Barium aus dem Bariumsulfatniederschlag das Ergebnis in diesem Bereich merklich beeinflusst. Bei sorgfältigster Arbeitsweise dürften Analysen mit einem Gehalt von 20 ppm SO_2 bei Einsatz von 10 g Substanz die unterste Grenze sein, bei der eine Schwefligsäurebestimmung noch sinnvoll erscheint.

Die komplexometrische Methode ergibt anfänglich Schwierigkeiten bei der Titration, da es für einen Ungeübten schwierig ist, den Punkt zu bestimmen, an dem der letzte Rotstich wegtitriert ist. Es empfiehlt sich daher, zunächst einige Lösungen, deren Gehalt an Schwefliger Säure bekannt ist, zu bestimmen und den Farbton um den errechneten Endpunkt der Titration sorgfältig zu beobachten. Wird auf diese Weise verfahren, so sind keinerlei Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Endpunktes der Titration mehr zu erwarten und es können dann mit dieser Methode sehr genaue und einwandfrei reproduzierbare Werte erzielt werden. Die Komplexlösung darf bei der Titration nicht zu schnell zugegeben werden, da die Farbbänderung des Indikators ganz wenig verzögert erfolgt. Ein allzu langsames Arbeiten ist gleichfalls zu vermeiden, weil aus dem Bariumsulfatniederschlag Barium nachgelöst wird, denn Bariumsulfat ist in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Äthylendiamin - N - N' - tetraacetat merklich löslich. (44) In der Praxis ist dieser Fehler aber nicht von Bedeutung, da er, wie erwähnt, nur bei sehr langsamen Arbeiten in Erscheinung tritt.

Die sichtliche Verbesserung der Ergebnisse der gravimetrischen Bestimmungen gegenüber der ersten Tabelle dürfte darauf zurückzuführen sein, daß diesmal die Destillation im Apparat nach Reith - Willems vorgenommen wurde, was erlaubt, in sehr geringen Volumina zu arbeiten.

Die Ergebnisse der acidimetrischen Titration sind gegenüber den anderen als unbefriedigend zu bezeichnen. Nicht nur die Tatsache, daß sämtliche Werte zu hoch liegen, läßt diese Methode als ungeeignet erscheinen, sondern auch der beachtlich hohe durchschnittliche Fehler. Es handelt sich



offensichtlich um geringe Mengen mitgerissener Salzsäure, die dann besonders im Bereich geringer SO_2 - Konzentrationen das Ergebnis ganz erheblich verfälschen. Zweifellos wäre dieser Fehler durch Verlängern des Kühlers und Anwendung eines Kugelkühlers sowie durch vorsichtigeres Erhitzen zu verkleinern, jedoch dürfte dabei die Einbuße an Handlichkeit der Apparatur den Erfolg nicht lohnend erscheinen lassen. Der orientierende Wert dieser Methode, um festzustellen, wieviel Bariumchloridlösung bei der komplexometrischen Bestimmung notwendig ist, und um festzustellen, ob eine komplexometrische Bestimmung überhaupt erforderlich ist, bleibt natürlich unbestritten. Gibt man nämlich zu viel Bariumchlorid zu, so leidet die Genauigkeit der Bestimmung, da nach PRIBIL die "Konzentration des zu bestimmenden Ions nicht zu hoch" sein darf (45).

Auf keinen Fall sollte man als endgültiges Ergebnis einer SO_2 - Bestimmung nach Reith - Willems einen Mittelwert aus dem - zuverlässigen - komplexometrischen und dem - unzuverlässigen - acidimetrischen Wert annehmen.

Erklärung der Kurven:

In der ersten der beiden vorstehenden Kurven wird gezeigt, wieviel von der eingesetzten Menge nach dem jeweiligen Verfahren wiedergefunden wird. Die graphische Darstellung beweist nochmals überzeugend, daß das komplexometrische Verfahren beim Einsatz von 10 g Substanz bis herunter zu einer SO_2 - Konzentration von 32 ppm noch sehr brauchbare, bis zu etwa 50 ppm sehr gute Ergebnisse liefert, die durchweg den bei den anderen Verfahren erzielten überlegen sind.

Im Bereich von 300 - 100 ppm werden etwa 99 % der eingesetzten Menge an Schwefliger Säure wiedergefunden. Möglicherweise ist der Verlust von 1 % SO_2 auf Oxydationsverluste zurückzuführen; diese Meinung vertreten auch Reith - Willems (25). Der Sprung in der Kurve der komplexometrischen Ergebnisse im Bereich um 0,64 mg ist dadurch zu erklären, daß bei kleinen Mengen leicht übertitriert wird, um die letzten Spuren von Rot auszulöschen, weil für diese Bereiche die Tropfengröße der Büretten - auch der Mikrobüretten - zu groß ist, wie oben schon erwähnt wurde.

In der zweiten Kurve wird der durchschnittliche Fehler dargestellt. Auch hier zeigt sich eine deutliche Überlegenheit der komplexometrischen Methode bis zum Bereich von etwa 100 ppm. Es muß berücksichtigt werden, daß in diesem Kurvenbild der durchschnittliche Fehler der Durchschnittswerte aufgetragen wurde, daß also dieses Bild nur in Verbindung mit dem ersten einen Aussagewert besitzt, zusammen mit diesem aber sehr deutlich für die komplexometrische Methode spricht.

Da wegen der angeführten Gründe - große Genauigkeit und geringer durchschnittlicher Fehler - und wegen der erheblich bequemerem und auch zeitsparenden Handhabung die zukünftigen Bestimmungen alle komplexometrisch ausgeführt werden sollten, und da die Ergebnisse, die beim Einsatz von reinen wässrigen Lösungen erzielt wurden, nichts oder nicht allzu viel über den Wert einer Methode aussagen, musste das Verfahren noch unter den Bedingungen der Praxis, das bedeutet zur Bestimmung von SO_2 in Lebensmitteln, getestet werden. Zu diesem Zweck wurden Untersuchungen des SO_2 - Gehalts von Marmelade, eines süßen Weines (Wermutgrundwein) und eines Sektgrundweins ausgeführt.

Bestimmung der Schwefligen Säure in Marmelade:

Eine Marmelade, die völlig frei von Schwefliger Säure war, wurde durch Zusatz von Natriumpyrosulfitlösung auf einen Gehalt von 64 ppm SO_2 gebracht. Zur Untersuchung wurden jeweils 50 g Marmelade eingesetzt, das entspricht einer SO_2 - Menge von 3,20 mg pro Versuch.

Acidimetrisches Ergebnis		Komplexometrisches Ergebnis	
in ppm	in % der eingesetzten Menge	in ppm	in % der eingesetzten Menge
67,2	105	61,8	96,7
73,6	115	62,2	97,3
70,4	110	63,8	99,7
73,6	115	64,2	100,3
70,4	110	65,8	102,8
72,4	113	63,2	98,8

Acidimetrisches Ergebnis		Komplexometrischer Ergebnis	
in ppm	in % der eingesetzten Menge	in ppm	in % der eingesetzten Menge
72,4	113	64,6	100,9
70,0	109	64,2	100,3
69,2	108	64,0	100,0
77,4	121	64,0	100,0
Mittelwerte:			
71,66	111,9	63,78	99,68
Durchschnittlicher Fehler:			
± 2,22	± 3,5	± 0,77	± 1,25

Bestimmung der Schwefligen Säure in einem Sektgrundwein

Zur Untersuchung wurde ein Wein verwendet, der einen Ausgangsgehalt von 102,6 ppm SO_2 hatte. Dem Wein wurden noch weitere 64 mg SO_2 /l zugesetzt. Zur Untersuchung wurden jeweils 50 ml Wein eingesetzt. Da die acidimetrischen Werte unbefriedigend sind, werden sie nicht mehr aufgeführt.

Gefundener Wert	Gefundener Zusatz in ppm	% der zugesetzten Menge
164,0	61,4	96,0
165,0	62,4	97,6
168,0	65,4	102,1
166,0	63,4	99,2
165,0	62,4	97,6
168,0	65,4	102,1
165,0	62,4	97,6
168,0	65,4	102,1
165,0	62,4	97,6
165,0	62,4	97,6
Mittelwerte:		
165,9	63,34	98,95
Durchschnittlicher Fehler:		
± 1,28	± 1,28	± 1,94

Bestimmung der Schwefligen Säure in einem Süßwein

Der zur Untersuchung verwendete Wermutgrundwein enthielt keine Schweflige Säure. Es wurden wieder 4 mg SO_2 /l zugesetzt und jeweils 50 ml zur Untersuchung eingesetzt.

Komplexometrisch gefundenes Ergebnis in ppm	% der eingesetzten SO_2 - Menge
62,2	97,4
63,0	98,6
62,2	97,4
62,7	98,0
64,0	100,0
65,3	101,9
63,0	98,6
65,3	101,9
64,0	100,0
63,5	99,2
64,0	100,0
64,0	100,0
64,0	100,0
Mittelwerte: 63,6	99,5
Durchschnittlicher Fehler: $\pm 0,83$	$\pm 1,16$

Die Ergebnisse beweisen überzeugend, daß das komplexometrische Verfahren auch in der Praxis dem gravimetrischen Verfahren zumindest ebenbürtig, wenn nicht überlegen ist. Da aber das komplexometrische Verfahren, obgleich weniger zeitraubend als das gravimetrische, die Ergebnisse nicht sehr schnell ermitteln lässt - frisch gefälltes Bariumsulfat ist in Komplexonlösungen relativ leicht löslich, wodurch Störungen auftreten können, weshalb man die Fällungen mindestens eine Stunde, besser aber über Nacht stehen lassen soll - wurde auch noch das jodometrische Verfahren, das in einer Arbeit von DIEMAIR, KOCH und HESS (33) beschrieben wird, auf sei-

ne Eignung und auf seine Genauigkeit geprüft. Gleichzeitig wurde auch eine Kombination dieser jodometrischen Methode mit dem komplexometrischen Verfahren untersucht. Es handelt sich bei der jodometrischen Bestimmung nach DIEMAIR, KOCH und HESS um eine Abänderung der Bestimmung nach DEIBNER (23).

"Die Destillationsapparatur besteht aus einem 250 ml Rundkolben, einem Aufsatz mit Tropftrichter und einem Schlangenkühler, dessen Vorstoß in die Auffanglösung in einem 500 ml Weithals - Erlenmeyerkolben eintaucht.

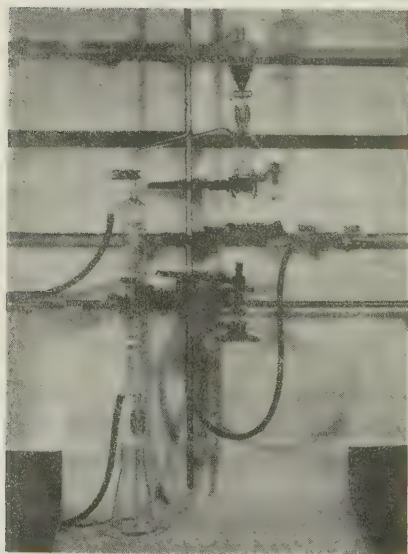


Abbildung der Apparatur nach
DIEMAIR, KOCH und HESS

In den Destillierkolben gibt man 5 ml 85 %-ige Phosphorsäure, 50 ml destilliertes Wasser und einige Siedesteine; in die Vorlage 10 ml Zitronensäure - Phosphatpuffer vom $p_H = 3,4$ und 40 ml destilliertes Wasser.

Man erhitzt den Destillierkolben zum Sieden und lässt, wenn in der Vorlage keine Luftblasen mehr entweichen, 25 ml Wein in den Destillierkolben tropfen und spült zweimal mit destilliertem, luftfreiem Wasser nach, wobei das Eindringen von Luft in die Apparatur zu vermeiden ist. Wenn der Rückstand im Destillierkolben noch etwa 50 ml beträgt, bricht man die Destillation ab und spült den Kühler mit destilliertem Wasser aus. Nun versetzt man das Destillat mit 1 ml 1 %-iger Stärkelösung und titriert mit 0,01 N - Jodlösung bis zum Umschlag, setzt 1 g Natriumbikarbonat zu und titriert weiter bis zur schwachen Blaufärbung, die 30 Sekunden bestehen soll. Verbrauch a ml

Es ist erforderlich, täglich einen Blindversuch durchzuführen. Man nimmt 10 ml Puffer, 100 ml destilliertes Wasser, 1 ml Stärkelösung und 1 g Natriumbikarbonat und titriert wie oben. Verbrauch b ml

Gehalt an Gesamt - $\text{SO}_2 = \text{mg/l SO}_2 = 12,8 \times (a - b) ."$

Die "Kombinierte Methode" soll die apparative Einfachheit und geringere zeitliche Aufwendigkeit der vorigen Methode mit der Spezifität und Genauigkeit der komplexometrischen Methode verbinden. Es wurde mit dem gleichen Apparat und nach dem gleichen Verfahren, wie oben angeführt, destilliert, das Destillat wurde in einem Erlenmeyerkolben in Wasserstoffperoxyd aufgefangen und dann wie beim komplexometrischen Verfahren weiterbehandelt.

Diese beiden Verfahren sind natürlich nur für flüssiges Analysenmaterial geeignet und besonders wohl für die Wein- und Fruchtsaftanalyse gedacht.

Zur Erkennung des praktischen Wertes dieser Verfahren wurde ein mäßig geschwefelter Wein (um 150 ppm SO_2) mit verschiedenen Mengen SO_2 versetzt und nach der komplexometrischen und den 2 zu testenden Methoden untersucht.

In der Spalte 1 wird der Ausgangsgehalt des Weines, der bei jedem Versuch etwas anders ist, weil verschiedene Flaschen verwendet wurden, in ppm SO_2 angegeben.

Spalte 2 bringt die Ergebnisse der komplexometrischen Bestimmung, Spalte 3 die gefundenen % des theoretischen Wertes, Spalte 4 die Ergebnisse der jodometrischen Bestimmung, in Spalte 5 stehen wieder die gefundenen % des theoretischen Wertes, Spalte 6 gibt die Ergebnisse der kombinierten Methode an und in Spalte 7 sind wieder die dazu gehörenden % - Werte.

Sp. 1	Sp. 2	Sp. 3	Sp. 4	Sp. 5	Sp. 6	Sp. 7
Zusatz von 15,8 mg SO_2/l						
146	166	102,2	168	103,3	163	100,2
147	166	102,2	158	97,2	163	100,2
147	165	101,5	159	97,8	164	100,9
146	166	102,0	159	97,8	163	100,2
147	165	101,5	160	98,4	163	99,8
147	167	102,7	164	100,9	164	100,9
147	166	102,0	164	100,9	164	100,9
147	166	102,0	158	97,2	164	100,9
147	165	101,5	159	97,8	162	99,8
147	166	102,0	161	99,0	164	100,9
Mittelwerte:						
146,8	165,8	101,92	161,2	99,03	163,3	100,47
Durchschnittlicher Fehler:						
	$\pm 0,48$	$\pm 0,25$	$\pm 2,68$	$\pm 1,6$	$\pm 0,70$	$\pm 0,43$
Zusatz von 55 mg SO_2 pro Liter						
152	199	96,8	185	89,9	198	96,0
152	200	97,1	196	95,3	197	95,6
150	200	97,1	190	92,3	196	95,1
151	200	97,1	185	89,9	197	95,6
152	199	96,8	185	89,9	197	95,6
152	200	97,1	184	89,3	198	96,0

Sp. 1	Sp. 2	Sp. 3	Sp. 4	Sp. 5	Sp. 6	Sp. 7
151	199	96,8	195	94,7	197	95,6
150	201	97,6	193	93,6	196	95,1
151	199	96,8	189	91,9	198	96,0
150	200	97,1	189	91,9	197	95,6
Mittelwerte:						
151,1	199,7	97,03	189,1	91,9	197,1	95,62
Durchschnittliche Fehler:						
± 0,56 ± 0,18 ± 3,52 ± 1,69 ± 0,54 ± 0,23						
Zusatz von 103 mg SO ₂ pro Liter						
140	243	99,6	245	100,4	242	99,2
141	245	100,4	248	101,7	247	101,2
142	244	100,0	235	96,4	244	100,0
142	244	100,0	243	99,6	244	100,0
140	245	100,4	245	100,4	244	100,0
140	244	100,0	241	98,8	245	100,4
142	243	99,6	244	100,0	243	99,6
140	244	100,0	242	99,2	243	99,6
141	243	99,6	245	100,4	245	100,4
141	245	100,4	241	98,8	244	100,0
Mittelwerte:						
140,9	244,0	100,0	242,9	99,57	244,1	100,4
Durchschnittlicher Fehler:						
± 0,60 ± 0,24 ± 2,52 ± 0,71 ± 0,94 ± 0,46						
Zusatz von 197,3 mg SO ₂ pro Liter						
152	342	97,7	333	95,2	339	96,9
154	340	97,1	350	100,0	339	96,9
152	339	96,9	344	98,3	341	97,5
152	339	96,9	335	95,8	338	96,7
152	341	97,5	340	97,2	338	96,7
153	341	97,5	337	96,3	338	96,7
153	340	97,1	350	100,0	340	97,1

Sp. 1	Sp. 2	Sp. 3	Sp. 4	Sp. 5	Sp. 6	Sp. 7
152	342	97,7	333	95,2	339	96,9
154	339	96,9	345	98,6	339	96,9
152	341	97,5	344	98,3	340	97,1
Mittelwerte:						
152,6	340,4	97,28	341,1	97,49	339,1	96,94
Durchschnittlicher Fehler:						
± 1,0 ± 0,30 ± 6,50 ± 1,75 ± 0,74 ± 0,17						
Zusatz von 410 mg SO ₂ pro Liter						
146	536	96,5	554	99,7	539	97,0
145	537	96,6	543	97,8	539	97,0
145	539	97,0	550	98,9	538	96,8
145	539	97,0	526	94,7	538	96,8
146	536	96,5	545	98,0	539	97,0
147	537	96,6	528	95,1	538	96,8
146	538	96,8	554	99,7	539	97,0
146	538	96,8	550	98,9	539	97,0
145	537	96,6	543	97,8	538	96,8
146	539	97,0	552	99,4	538	96,8
Mittelwerte:						
145,7	537,6	96,74	544,5	98,00	538,5	96,9
Durchschnittlicher Fehler:						
± 1,0 ± 0,18 ± 6,6 ± 1,32 ± 0,50 ± 0,10						
Zusatz von 803 mg SO ₂ pro Liter						
158	940	98,0	851	88,7	940	98,0
157	946	98,5	889	93,6	946	98,5
156	943	98,2	901	93,9	943	98,2
157	943	98,2	908	94,6	940	98,0
157	942	98,1	920	95,8	942	98,1
157	946	98,5	915	95,3	941	98,0
158	942	98,1	909	94,7	943	98,2

Sp. 1	Sp. 2	Sp. 3	Sp. 4	Sp. 5	Sp. 6	Sp. 7
157	943	98,2	917	95,5	940	98,0
156	944	98,3	903	94,1	941	98,1
157	940	98,0	920	95,8	944	98,3
Mittelwerte:						
157,0	942,9	98,21	903,3	94,20	942,0	98,14
Durchschnittlicher Fehler:						
	± 1,52	± 0,13	± 13,84	± 1,30	± 1,60	± 0,13

Die Durchschnittsergebnisse aller drei Methoden kommen beachtlich nahe an den theoretischen Wert, abgesehen vom letzten Versuch, bei dem vermutlich die Konzentration des SO_2 in der Auffangflüssigkeit bei der jodometrischen Methode zu hoch war.

Bei einer Verwendung in der Praxis dürfte vielleicht die etwas höhere durchschnittliche Fehlerbreite dieses jodometrischen Verfahrens durch den Vorteil wettgemacht werden, daß die Ergebnisse schon innerhalb etwa einer Dreiviertelstunde vorliegen. Die Ergebnisse des komplexometrischen Verfahrens und der "kombinierten Methode" sind als gleich gut zu bewerten. Für SO_2 - Bestimmungen in Fruchtsäften und im Wein dürfte die kombinierte Methode bei relativ einfachem apparativem Aufwand und Wegfallen der CO_2 - Einleitung vielleicht sogar in der Praxis den Vorzug finden, wenn sie nicht für die Bestimmung der Schwefligen Säure in festen Substanzen ungeeignet wäre. Jedoch sind bei diesem Verfahren die Werte etwas schneller erhältlich als mit der Methode nach Reith-Willems, da die Destillationszeit wesentlich kürzer ist.

Der Gehalt eines Lebensmittels an Schwefliger Säure lässt sich also nach verschiedenen Methoden mit großer Zuverlässigkeit bestimmen. Bei der Prüfung der Methoden wurde gefunden, daß sowohl die gravimetrische Methode nach Monier-Williams, als auch die jodometrische Methode

nach Diemair, Koch und Hess, sowie eine kombinierte Methode und das komplexometrische Verfahren nach Reith und Willems hinreichend genaue Ergebnisse liefern, um die Überwachung der gesetzlichen Bestimmungen zu gewährleisten.

Für die beabsichtigten Arbeiten erschien es allerdings vorteilhaft, sich die etwas größere Genauigkeit der komplexometrischen Methode zunutze zu machen - zumal die Ergebnisse auch absolut spezifisch sind -, auch auf Kosten des etwas größeren Zeitaufwands. Dazu kommt noch, daß sich die komplexometrische Methode nach Reith - Willems apparativ für Flüssigkeiten und festes Analysenmaterial gleich gut eignet.

II. Das Auffinden eines Fehlers, der bei der SO₂-
Bestimmung in Senfö1-haltigen Produkten
auftrat

Im Jahre 1923 erschien in den "Mitteilungen aus dem Gebiet der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene" ein Beitrag von PRITZKER und JUNGKUNZ (34). In ihrer Arbeit berichten die Verfasser, daß sie bei der Untersuchung verschiedener selbsthergestellter und aus dem Handel gezogener Tafelsenfsorten beachtlich hohe Mengen an Schwefliger Säure gefunden hätten.

Es erscheint nun nicht uninteressant, diesen Angaben nachzugehen, da ja die Frage der gesetzlich zuzulassenden Menge Schwefliger Säure beeinflusst werden kann, besonders weil mit Bezugnahme auf diese Arbeit eine Festlegung der zulässigen SO₂-Menge für Lebensmittel in der Größenordnung von 400 ppm befürwortet werden könnte.

Pritzker und Jungkunz fanden in Tafelsenf verschiedener Herkunft:

Lfd.Nr.	SO ₂ in ppm	Lfd.Nr.	SO ₂ in ppm	Lfd. Nr.	SO ₂ in ppm
1	--	11	115	21	128
2	---	12	166	22	128
3	64	13	160	23	70
4	77	14	243	24	128
5	---	15	115	25	160
6	90	16	109	26	160
7	480	17	128	27	---
8	109	18	109	28	---
9	51	19	205	29	256
10	109	20	122	30	256

Wenngleich von anderen Autoren derart große Mengen an Schwefliger Säure nicht mehr gefunden wurden, so wur-

den doch seither noch Arbeiten veröffentlicht, in denen von SO_2 in Senf und Senfprodukten berichtet wird. So wurde von REITH - WILLEMS (25) ein "scheinbarer SO_2 - Gehalt" von 2 und 4 ppm in Tafelsenf gefunden.

Pritzker und Jungkuntz haben zur Bestimmung der Schwefligen Säure das SO_2 aus einem Kolben nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure in eine mit Jodlösung beschickte Vorlage überdestilliert und die unverbrauchte Jodlösung mit Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Da nach dieser Methode alle flüchtigen reduzierenden Stoffe, zum Beispiel auch das wasserdampfgefährliche Allylsenföl, als Schweflige Säure mitbestimmt werden, sind diese Angaben über den SO_2 - Gehalt von Senf mit großer Vorsicht zu betrachten. Da andererseits Reith-Willems nur sehr kleine Mengen von SO_2 in Tafelsenf gefunden haben, sollte diese Frage in eigenen Versuchen angegangen werden.

Es wurde also eine im Handel befindliche Tafelsenfsorte, die nach Angabe des Herstellers in keiner Phase der Herstellung mit Schwefliger Säure in Berührung gekommen war, nach der komplexometrischen Methode auf ihren SO_2 - Gehalt untersucht:

Lfd.Nr.	Einwaage in g	SO_2 in ppm	Abweichung vom Mittelwert in ppm
1	30,0	10	- 0,5
2	30,0	10	- 0,5
3	30,0	10	- 0,5
4	30,0	10	- 0,5
5	30,0	12	+ 1,5
6	30,0	9	- 1,5
7	25,0	11	+ 0,5
8	25,0	11	+ 0,5
9	25,0	10	- 0,5
10	50,0	11	+ 0,5
11	50,0	11	+ 0,5
12	50,0	11	+ 0,5
Mittelwert:		10,5	
Durchschnittlicher Fehler:			$\pm 0,7$

In dem geprüften Senf konnte also einwandfrei SO_2 nachgewiesen werden und sogar in der nicht ganz unerheblichen Menge von etwa 10,5 ppm. Um nun völlig sicher zu gehen, daß die Schweflige Säure aus dem Senf und nicht etwa aus einem zugesetzten Gewürz - was nach der Menge allerdings sehr unwahrscheinlich erschien - stammt, wurde auch unverarbeiteter Senfsamen der Untersuchung unterworfen.

Es wurde "Semen Sinapis DAB 6", der Samen der Crucifere *Brassica nigra* (Linné) Koch verwendet.

Die Senfsamen wurden in einem Mörser zerquetscht und durch ein Sieb in Samenschale und Samenmasse getrennt. Die Untersuchung der Samenschale ergab kein SO_2 , ein eventueller Gehalt der Senfsamen an Schwefliger Säure konnte also nicht auf eine Behandlung der Samen zurückzuführen sein. Die Zerkleinerung der Senfsamen, die nun immer mit der Schale verarbeitet wurden - wobei dann ein eventueller SO_2 - Gehalt immer auf die Samenmasse zurückzuführen war - erwies sich als einigermaßen schwierig; die besten Ergebnisse wurden mit einer elektrischen Kaffeemühle mit rotierendem Schlagmesser erzielt.

In frisch gemahlenem Senfsamen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Eingesetzte Menge Senfsamen in g	Gefundenes SO_2 in ppm	Durchschnitt der Dreiergruppen in ppm
30,0	31	31,7
30,0	33	
30,0	31	
25,0	40	37,3
25,0	36	
25,0	36	
25,0	34	35,0
25,0	36	
25,0	35	
30,0	31	32,0
30,0	31	
30,0	34	

Auffallend an dieser Tabelle ist zunächst, daß in den einzelnen Dreiergruppen merklich verschiedene Ergebnisse erzielt wurden. Da vor jeder Versuchsgruppe der Senf frisch zerkleinert wurde, dürfte die Differenz wohl mit dem verschiedenen Zerkleinerungsgrad der Senfkörner zusammenhängen, auch eine verschieden starke Erhitzung durch die Bunsenbrenner könnte hier vielleicht eine Rolle gespielt haben, vielleicht könnte man auch an verschieden große Oxydationsverluste bei der Zerkleinerung denken.

Pritzker und Jungkuntz fanden in einzelnen Tafelsenfproben SO_2 - Mengen, die um den Faktor 10 größer waren als die vorstehenden Werte. So lag es nahe, verschiedene Sorten Senfsaaten auf ihren Gehalt an SO_2 zu untersuchen. Da ein Zusammenhang zwischen dem SO_2 -Gehalt und dem Gehalt an Allylsenföl, als einer schwefelhaltigen Substanz, nicht ausgeschlossen erschien, wurden die Senfsaaten sowohl auf ihren Gehalt an Schwefliger Säure als auch auf ihren Gehalt an ätherischem Öl untersucht.

Die Bestimmung des SO_2 erfolgte wieder nach Reith - Willems, die Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl jodometrisch nach der Vorschrift der "Pharmacopoea Helvetica V (35), welche nach ESCHENBRENNER (36) die genauesten Ergebnisse liefert.

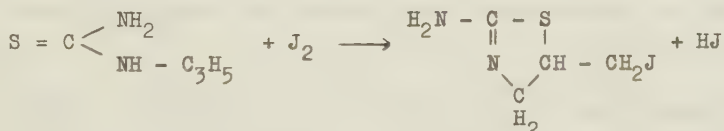
Arbeitsvorschrift

10 g Senf werden in einen 300 ml Rundkolben mit Schliffstopfen gebracht, mit 100 ml Wasser von 20 - 25° übergossen und 2 Stunden verschlossen stehen gelassen. Dann werden 30 ml Äthylalkohol zugesetzt und in einen Meßkolben von 100 ml Inhalt destilliert, der eine Mischung von 5 ml Wasser und 7 ml 10%-igem Ammoniak enthält. Bei der Destillation empfiehlt es sich, ein Antischaummittel zuzusetzen. Man destilliert etwa 70 ml über und spült dann den Vorstoß mit 10 ml Wasser nach. Das Destillat wird 10 Minuten auf dem Wasserbad und dann 10 Minuten eingetaucht in das Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird auf 100 ml aufgefüllt. 10 ml dieser Lösung werden mit N. - Salzsäure gegen Methylrot mit der Mikrobürette titriert. Dann werden 40 ml der Stamm-

lösung in einem 300 ml Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen mit der 4-fachen Menge N.-Salzsäure, wie bei der Titration verbraucht, versetzt, dann werden weitere 10 ml N.-Salzsäure und 10 ml Eisessig zugegeben. Zu dieser Mischung werden langsam 12 ml 0,1 N. - Jodlösung mit der Bürette zugegeben. Der verschlossene Kolben wird 2 Stunden im Dunkeln stehen gelassen. Danach wird mit der Mikrobürette mit 0,1 N. - Natriumthiosulfatlösung gegen Stärkelösung zurücktitriert.

1 ml 0,1 N. - Jodlösung entspricht 0,0049554 g C_3H_5NCS ."

Der chemische Vorgang bei dieser Bestimmung ist folgender: Mit dem Ammoniak entsteht aus dem Allylsenföf Allylthioharnstoff, der unter Verbrauch von 2 Atomen Jod ein Jodatom addiert, einen Ring bildet und dabei Jodwasserstoff abspaltet:



In den untersuchten Senfsaaten wurden folgende Werte gefunden: (Die SO_2 - Werte sind jeweils Mittelwerte aus 6 Bestimmungen)

Gelbsenfsaaten:		
Herkunftsland	Gehalt an äther.Öl	Gehalt an SO_2
Montana	0,07 %	30 ppm
Polen	0,06 %	18 ppm
Holland	0,05 %	316 ppm
Rumänien	0,09 %	31 ppm
Braunsenfsaaten:		
Orient	0,31 %	34 ppm
Sizilien	0,60 %	52 ppm
USA	0,30 %	36 ppm
Elsaß	0,60 %	48 ppm

Nach den Ergebnissen dieser Versuche lässt sich kein auffälliger Zusammenhang zwischen dem Gehalt an ätherischem Öl und Schwefliger Säure feststellen.

Um die Frage endgültig klären zu können, ob der Gehalt an ätherischem Öl mit dem SO_2 - Gehalt in Verbindung steht, wurde eine Versuchsreihe mit Tafelsenf, der sein ätherisches Öl beim Lagern schneller verliert als Senfsamen, angesetzt.

Von Zonneveld und Meyer (37) wird angegeben, daß die Verwendung eines Methanol-Wassergemisches für die Destillation (225 ml Methanol + 50 ml Wasser) das "scheinbare" SO_2 weitestgehend zurückhält. Um diese Angabe nachprüfen zu können, wurden auch Destillationen aus diesem Gemisch angefügt.

Es wurden für die Versuche ein normaler Tafelsenf und ein "extra scharfer" Senf, der nach Angabe des Herstellers aus Braunsenfisaat angefertigt wurde, bei Zimmertemperatur (20°C) gelagert.

Lagerdauer seit dem Abtuben in Tagen	SO_2 aus wäss- riger Lö- sung in ppm	SO_2 aus metha- nolischer Lösung in ppm	Gehalt an ätherischem Öl in ppm
<u>Normaler Senf:</u>			
34	30	9	300
35	33	7	300
63	10	-	300
91	17	8	300
123	18	9	250
126	16	11	200
165	20	17	100
172	15	11	100
174	20	16	50
181	20	18	50
182	22	19	50
209	6	-	50
217	-	-	50
218	7	-	50
240	-	-	100
247	7	-	100
258	-	-	100

Lagerdauer seit dem Abtuben in Tagen	SO ₂ aus wäss- riger Lö- sung in ppm	SO ₂ aus metha- nolischer Lösung in ppm	Gehalt an ätherischem Öl in ppm
<u>Extra scharfer Senf:</u>			
26	14	5	1300
31	14	8	1400
32	15	6	1400
35	13	7	1300
40	16	8	1300
41	21	8	1100
42	14	11	1300
43	13	11	1400
44	15	8	1300
47	14	10	1300
75	14	7	1400
81	20	15	1200
83	15	10	1300
85	15	8	1200
89	14	9	1100
92	15	10	1000
98	15	7	1000
102	13	8	1000
105	12	10	1050
110	14	9	1200
111	14	10	1200
117	14	9	1000
119	14	10	950
120	11	9	1050
126	11	9	1050
129	12	7	1050
133	9	6	1100
134	10	8	1050
144	13	6	700
149	9	7	600
151	12	8	700
155	11	8	800
161	13	9	700

Lagerdauer seit dem Abtuben in Tagen	SO ₂ aus wäss- riger Lö- sung in ppm	SO ₂ aus metha- nolischer Lösung in ppm	Gehalt an ätherischem Öl in ppm
183	16	9	300
186	8	8	600
189	14	10	500

Die Nachweisgrenze lag bei den angeführten Versuchen bei 5 ppm, Ergebnisse unter 5 ppm wurden als " - " aufgeführt.

Aus den Versuchen lässt sich wohl nur bei "normalem Senf" ein Zusammenhang zwischen Lagerdauer und SO₂-Gehalt und vielleicht auch - zieht man die in diesen niedrigen Bereichen ziemlich große Ungenauigkeit der Senfölbestimmung in Betracht - ein Zusammenhang zwischen dem Gehalt an ätherischem Öl und Schwefliger Säure feststellen.

Beim "extra scharfen" Senf ist keine Abhängigkeit des SO₂ - Gehaltes von der Lagerdauer und vom Gehalt an ätherischem Öl festzustellen. Auffällig ist die geringe Verminderung des gefundenen Gehaltes an Schwefliger Säure bei der Destillation aus der methanolischen Lösung. - Es ergab sich, daß die Größe der gefundenen SO₂ - Menge bei der methanolischen Destillation sehr stark von der Stärke und der Art des Erhitzens des Destillationskolbens abhängig ist. Nachdem die Erhitzung mit elektrischen Heizpilzen vorgenommen wurde, lagen die Ergebnisse plötzlich bei der methanolischen Destillation erheblich niedriger, meist so niedrig, daß sie vernachlässigt werden konnten. -

Eine Klärung der Frage der Abhängigkeit des SO₂ - Gehaltes vom Gehalt an Allylsenföl schien nur durch Versuche mit reinem Allylsenföl möglich zu sein. Es musste also versucht werden, festzustellen, ob bei einer SO₂ - Bestimmung aus reinem Allylsenföl gleichfalls Schweflige Säure gefunden wird.

Für die Versuche wurde reines Allylsenföl, Oleum Sina-

plis art. verwendet. Da synthetisches Allylsenföl benutzt wurde, konnten von vornherein alle Nebenreaktionen mit Fermenten oder anderen Begleitstoffen aus dem Sefnsamen ausgeschlossen werden.

Das Senföl wurde im Verhältnis 1:100 mit Äthylalkohol verdünnt. Von dieser Lösung wurden jeweils 10 ml, entsprechend 0,1 ml Allylsenföl, eingesetzt. Bei der Bestimmung wurde wie gewöhnlich 1 Stunde lang destilliert.

Bei der Destillation aus wässriger Lösung wurden folgende Werte, berechnet als SO_2 , am Allylsenföl, gefunden:

Lfd.Nr.	SO_2 in g pro l	Lfd.Nr.	SO_2 in g pro l	Lfd.Nr.	SO_2 in g pro l
1	36,5	5	12,2	9	14,8
2	11,8	6	30,8	10	3,2
3	27,7	7	55,6		
4	42,7	8	21,1		
Die Bestimmung aus methanolischer Lösung ergab:					
1	1,9	4	12,8		
2	7,2	5	--		
3	--				

Aus diesen Werten lassen sich mehrere interessante Feststellungen entnehmen:

Es fällt auf, daß die Ergebnisse der Bestimmung aus methanolischer Lösung durchweg erheblich niedriger ausfielen als der Durchschnitt der aus Wasser destillierten Ergebnisse. Ausserdem zeigen die Werte auch untereinander eine sehr starke Verschiedenheit. Da die Bestimmungsmethode als äusserst zuverlässig befunden wurde, und auch der Fehler, der aus den geringen eingesetzten Mengen resultieren könnte, nicht in einer solchen Größenordnung zu erwarten ist, so musste der Grund anderwärts gesucht werden.

Die Untersuchungen wurden, wie oben angeführt, mit synthetischem Allylsenföl gemacht. Infolgedessen schieden

Fermentreaktionen, wie sie von Pritzker und Jungkuntz (33) angenommen wurden, aus.

Als Ursachen für die Bildung von Schwefeldioxyd oder von Schwefeldioxyd vortäuschenden Substanzen kamen in Frage:

- 1.) Eine thermische Zersetzung des Allylsenföls durch die Einwirkung der Hitze bei der Destillation.
- 2.) Eine Zersetzung des Allylsenföls, hervorgerufen durch das Ansäuern mit Salzsäure bei der Destillation.
- 3.) Eine oxydatische Veränderung von überdestilliertem Allylsenföl in der Vorlage, in deren Verlauf auch ein Sulfat gebildet wird.

Für eine thermische Zersetzung sprach zwar die Tatsache, daß bei der Destillation mit dem höheren Siedepunkt (Wasser mit einem Siedepunkt von 100°C) mehr "Schweflige Säure" gefunden wird als bei der Destillation mit dem tieferen Siedepunkt (Methanol mit einem Siedepunkt von 64°C). Andererseits erreicht Allylsenföl den Siedepunkt von 148°C unzersetzt; wenn aber schon bei 64° eine Zersetzung begänne, müsste sie bei 148° ein ganz erhebliches Ausmaß annehmen.

Trotz der Unwahrscheinlichkeit der thermischen Zersetzung sollte auch diese Möglichkeit durch einen Versuch nachgeprüft werden.

0,1 ml Allylsenföl wurden normal destilliert, aber in einer Vorlage, die nicht mit Wasserstoffperoxyd, sondern mit Natronlauge beschickt war, aufgefangen. Darin hätte sich SO_2 als Sulfit lösen müssen. Als inertes Trägergas wurde bei diesen Versuchen statt Kohlendioxyd Stickstoff verwendet. Eventuell in die Vorlage mitgerissenes Allylsenföl wurde durch dreimaliges Ausschütteln mit Benzol und einmaliges Ausschütteln mit Pentan entfernt. Etwa entstandenes Sulfit wurde beim Ausschütteln dadurch vor der Oxydation bewahrt, daß die Luft im Schütteltrichter durch Stickstoff verdrängt worden war und unter Stickstoffatmosphäre ausgeschüttelt wurde. Nach dieser Ausschüttelung wurde mit Wasserstoffperoxyd oxydiert und normal nach Reith-Willems weitergearbeitet.

Nach diesem Verfahren wurde kein SO_2 in nennenswerter Menge gefunden, geringe Spuren, die gefunden wurden, dürften auf Reste in Wasser gelösten Allylsenföls zurückzuführen sein,

die durch die Ausschüttelung nicht entfernt werden konnten.

Da auf diese Weise keine Schweflige Säure in erwähnenswerter Menge nachgewiesen werden konnte, scheiden sowohl eine thermische Bildung als auch eine Bildung durch die Einwirkung der Salzsäure als Ursache für das Auftreten des Fehlers, der mit "scheinbarer Schwefliger Säure" bezeichnet wird, aus.

Um die oxydatische Bildung des Sulfates, die ja schon durch das Ausscheiden der beiden anderen Möglichkeiten bewiesen wird, ganz sicher nachzuweisen, wurden 0,5 ml Allylsenföl mit 1,5 ml Perhydrol in wässriger Lösung eine Stunde lang unter öfterem Umschwenken stehen gelassen. Danach wurde das Allylsenföl auf die beim vorigen Versuch beschriebene Weise entfernt, das entstandene Sulfat gefällt und der Bariumüberschuss komplexometrisch zurücktitriert. Es war ganz deutlich zu sehen, daß die Berührung und Umsetzung des Allylsenföles mit dem Wasserstoffperoxyd auf diese Weise nur sehr mangelhaft vor sich ging. Immerhin wurden auf diese Weise Werte gefunden, die 3000 und 3500 ppm SO_2 entsprochen hätten. Um eine bessere Reaktion zu ermöglichen, wurde wie bei dem vorstehenden Versuch geschildert verfahren, diesmal aber wurde eine Stunde lang mechanisch geschüttelt. Dabei stieg die gefundene Menge an SO_2 auf 9 und 11 g/l.

Diese Versuche ergaben eindeutig, daß das "scheinbare SO_2 " im Senföl, und damit auch in senföhlaltigen Produkten, auf einer Oxydation des Senföls in der Wasserstoffperoxydvorlage beruht. Da aber andererseits bei einer quantitativen Umsetzung des Senföles viel mehr SO_2 vorgetäuscht werden müsste - man würde etwa 600 g SO_2 pro Kilogramm Senföl finden - kann es nicht um eine sich quantitativ ablaufende Oxydation des Senföles handeln. Bei mehrfachen Versuchen wurde aber jeweils nur soviel Bariumchlorid verbraucht, als einem Gehalt von rund 15 g SO_2 pro Liter entsprochen hätte. Da stets mit synthetischem Öl gearbeitet wurde, kann es sich auch nicht um eine Verunreinigung aus der Pflanze handeln.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde bei der komplexometrischen SO_2 -Bestimmung - das Öl wurde dabei ohne Destillation direkt oxydiert - Bariumchlorid in einer Menge verbraucht, die etwa 50 g SO_2 pro Liter Allylsenöl entsprechen würde.

Es interessierte nun, ob vielleicht unter den gelb bis rot gefärbten Bestandteilen des Senföles, die bei längerem Stehenlassen unter Lichteinfluß entstehen, die Stoffe zu suchen sind, die sich zum Sulfat oxydieren lassen. Es wurde also frisch destilliertes farbloses Öl, leicht gelbliches Öl und ein sehr stark gefärbtes, gelbrotes Öl der Untersuchung unterzogen. Es wurden wieder jeweils 0,1 ml zur Destillation eingesetzt. Das Ergebnis war insofern überraschend, als im frisch destillierten Senföl am meisten, nämlich etwa 2000 ppm SO_2 , vorgetäuscht wurden, während in dem alten Öl nur etwa 1500 ppm gefunden wurden. Ohne Destillation, bei der die Mengen ja durch die Rückflußkühlung beschränkt werden, war der Unterschied noch erheblich auffälliger, es wurden hierbei nämlich 10000 ppm und 7000 ppm gefunden.

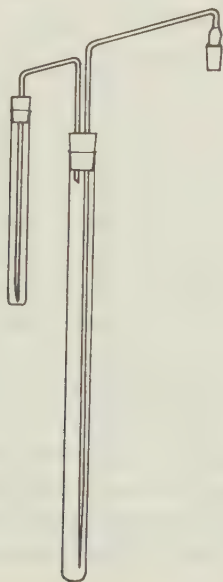
Es scheint also so, als ob der zur Oxydation bis zur Stufe des Sulfates bereite Teil des Allylsenöles beim Stehenlassen unter Bildung der gefärbten Anteile abnimmt.

Es steht also damit fest, daß die Senföl enthaltenden Nahrungsmittel gewisse Mengen Schwefliger Säure vortäuschen können. In die Vorlage destilliertes und dort durch das verwendete Oxydationsmittel zu Sulfat oxydiertes Senföl zeigt dies deutlich. Diese Reaktion verläuft nicht quantitativ, nur ein relativ kleiner Teil des Senföles läßt sich auf diese Weise als "scheinbares SO_2 " nachweisen.

Da in der Praxis, zum Beispiel bei der Destillation von Speisesenf, nur ein geringer Gehalt von Allylsenöl vorliegt und nur ein kleiner Teil davon mit in die Vorlage destilliert oder durch den Kohlendioxidstrom mitgerissen wird, reduziert sich der Fehler auf die im Anfang erwähnte Größe. Auch ergab sich bei der Untersuchung von Speisesenf verschiedener Handelssorten, daß beim gleichförmigen Erhitzen des Destillationskolbens mit

einem elektrischen Heizpilz und nicht, wie bei den ersten Versuchen, mit einem Bunsenbrenner, die Fehler wesentlich geringer werden; bei der Anwendung der Destillation aus methanolischer Lösung wurde er sogar so klein, daß er vernachlässigt werden konnte.

Trotzdem wurde versucht, diesen Fehler auf andere Weise auszuschalten, um die Destillation aus methanolischer Lösung zu umgehen. Es zeigte sich hierbei nämlich, daß sich der Senf im Destillationskolben in Klumpen ballt und es wäre denkbar, daß dabei vielleicht nicht alles SO_2 mit der Salzsäure in Berührung kommt. Zu diesem Zweck wurde vor das Oxydationsgefäß ein Fänger für das ätherische Öl gesetzt. Dieser Ölfänger bestand aus einem 35 cm langen Reagensglas, das mit einem zweifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen war. Durch die eine Bohrung ging ein zweifach gewinkeltes Glasrohr, das mit dem Kühler der Reith - Willems - Apparatur mit einem Schliff verbunden war und das im Reagensglas bis dicht über den Boden reichte. Durch die zweite Bohrung führte ein kurzes Glasrohr, das in die Vorlage der Destillationsapparatur führte.



Ölfänger zum
Abscheiden des
Allylsenföles

Der Ölfänger wurde bis dicht unter das kurze Glasrohr mit der Auffangflüssigkeit beschickt. Nun musste also das aus der Reith - Willems - Destillationsapparatur kommende, mit SO_2 und Senföl beladene Kohlendioxyd erst durch eine etwa 25 cm hohe Schicht einer Auffangflüssigkeit perlen, ehe die mitgerissenen Stoffe in der Vorlage mit dem Wasserstoffperoxyd reagieren konnten. Als Auffangflüssigkeiten wurden Alkohol, Äther, Pentan, Xylol und Benzol ausprobiert, die alle sehr gute Lösungsmittel für Senföl sind. Bei Blindversuchen, die nur mit Allylsenföl gemacht wurden, gelang es sehr gut, den Wert des "scheinbaren SO_2 " auf mindestens ein Viertel der Werte zu drücken, die ohne Ölfänger erhalten wurden. Es wurde aber auf diese Weise zugesetztes SO_2 auch nur zum Teil wiedergefunden, sei es, weil es gleichfalls in der Waschflüssigkeit zurückgehalten wurde, sei es, weil durch die lange Wegstrecke und das Durchperlen durch den Ölfänger Oxydationsverluste auftraten.

Nachdem auf diese Weise keine praktisch verwertbaren Ergebnisse erzielt werden konnten, wurde versucht, ob nicht durch Abtrennen des Senföles nach der Destillation aber vor der Oxydation das Problem gelöst werden konnte.

Dazu wurde, wie oben bereits einmal beschrieben, in eine Vorlage, die mit Natronlauge beschickt war, destilliert und das Allylsenföl durch Ausschütteln mit Benzol und Pentan entfernt. Danach wurde mit Wasserstoffperoxyd oxydiert und wie gewöhnlich weitergearbeitet.

Leider sind aber auch bei diesem Verfahren die Ergebnisse nicht sehr zufriedenstellend, da es auf diese Weise nicht gelingt, das Allylsenföl restlos zu entfernen. Der relativ große Arbeitsaufwand lohnt sich also nicht, da bei der Destillation aus methanolischer Lösung nach Zooneveld und Meyer bessere Ergebnisse zu erhalten sind, falls man dabei einige Bedingungen einhält: Es zeigte sich nämlich, daß die Größe des Fehlers von der Art der Destillation abhängig ist. Dies ist auch leicht einzusehen, da sie ja von der Menge des überdestillierten Senföles abhängig sind. Die günstigsten Werte wurden erzielt, wenn aus methanolischer Lösung eine Stunde destilliert wird

und zur Beheizung ein elektrischer Heizpilz verwendet wird, der mit etwa 150 Watt Leistung arbeitet. Stärkere Beheizung, insbesondere mit Bunsenbrennern, ergibt höhere Werte durch lokale Überhitzung und stärkere Wasserdampfentwicklung, die ihrerseits, bei der Wasserdampfflüchtigkeit von Allylsenfölen, eine Vergrößerung der Menge des überdestillierten Allylsenföles im Gefolge hat.

Die Untersuchungen haben also gezeigt: Der in der Literatur als "scheinbares SO_2 " beschriebene Fehler, der bei Lebensmitteln auftritt, die Senföle enthalten, beruht nicht, wie es von Pritzker und Jungkuntz angenommen wurde, auf einem fermentativen Abbau des Senföles zu Schwefliger Säure. Auch lässt sich in solchen Produkten das Vorliegen von "natürlicher Schwefliger Säure" nicht beweisen. Dadurch entfallen auch alle daran geknüpften Folgerungen über einen zulässigen Gehalt an Schwefliger Säure in Lebensmitteln in der Höhe dieses "natürlichen Gehaltes an Schwefliger Säure". Es konnte vielmehr festgestellt werden, daß geringe Mengen von Senfölen, die dank ihrer Wasserdampfflüchtigkeit in die Vorlage der Destillationsapparatur übergehen, durch das dort befindliche Oxydationsmittel oxydativ bis zur Stufe des Sulfates verändert werden, mit Bariumchlorid eine Fällung geben und so einen Gehalt an Schwefliger Säure vortäuschen. Die Größe dieses Fehlers, der in der Praxis bei senfölhaltigen Kohlarten und bei Senf in Erscheinung tritt, ist von der Dauer und vor allem von der Stärke der Erhitzung bei der Destillation abhängig. Die Versuche, das ätherische Öl durch Waschen des bei der Destillation auftretenden, Schweflige Säure und Senfölen enthaltenden Gasstromes vor der Oxydation zu entfernen, waren zwar insoweit erfolgreich, als der Fehler erheblich verringert wurde, es traten dabei aber Verluste an vorgelegtem SO_2 auf. Ebenso ergab der Versuch, die Vorlage bei der Destillation mit Natronlauge zu beschicken und das ätherische Öl durch Ausschütteln zu entfernen, nur unbefriedigende Resultate. Ein befriedigendes Ergebnis zeigt dagegen, bei der Anwendung von elektrischen Heizpilzen und einer Beheizung mit etwa

150 Watt, eine Destillation aus einem Gemisch von Methanol und Wasser, wie es von ZOONEVELD UND MEYER (37) vorgeschlagen wird. Bei der Destillation mit einer Bunsenbrennerflamme wurden allerdings auch hierbei, wahrscheinlich bedingt durch lokale Überhitzungen, recht hohe Fehler gefunden. Hält man sich dagegen an die oben angegebenen Bedingungen, so wird bei der Destillation aus methanolischer Lösung der Fehler so klein, daß er für die Verhältnisse der Praxis völlig vernachlässigt werden kann.

III. Die Anwendung der Schwefligen Säure bei Kartoffeln

Nachdem in den Kriegsjahren die Kartoffel eine entscheidende Rolle als Lebensmittel in getrockneter Form gespielt hat, scheint es auch heute noch häufig wünschenswert, die Kartoffeln als ein Hauptnahrungsmittel in der Raum- und Gewicht-sparenden Form der Trockenkartoffel als haltbares Produkt vorliegen zu haben. Ausserdem bemüht sich die Lebensmittelindustrie, Produkte anzubieten, die schnell zubereitet werden können, weniger Arbeit machen und so die "Kellerkartoffel", die geschält und geputzt werden muß, zu ersetzen.

Während es aber in den Kriegsjahren nur auf eine befriedigende Haltbarkeit der Kartoffeln unter möglichst geringem Nährstoffverlust ankam, sind die heute zu stellenden Anforderungen wesentlich höher. Es soll nämlich nicht nur ein haltbares Produkt erzielt werden, sondern auch ein wohlschmeckendes, hellfarbiges Produkt dem Verbraucher angeboten werden, das als fertige Speise von einer Mahlzeit, die aus frischen Kartoffeln hergestellt wird, nicht mehr zu unterscheiden ist. Dieses Ziel ist bis heute ohne Einsatz der Schwefligen Säure nicht zu erreichen, da ohne deren Anwendung die Kartoffeln bei dem unvermeidbaren Stehenlassen während des Fabrikationsprozesses Verfärbungen nach braun, grau oder rot zeigen und ausserdem die Trockenprodukte nach kurzer Lagerdauer Ranziditätserscheinungen aufweisen, die durch eine Veränderung des in der Kartoffel vorhandenen Fettes bedingt sind.

Es wurde versucht, die Frage zu klären, wie die Schweflige Säure den Kartoffeln am besten zugesetzt wird, wie sich eine Variation des Verfahrens der Zugabe von Schwefliger Säure auf den Endgehalt des Produktes auswirkt und welche Verluste an SO_2 während der Trocknung und Lagerung auftreten. Ausserdem wurde untersucht, ob eine Abhängigkeit der Aufnahme der Schwefligen Säure aus der Pyrosulfitlösung

vom Alter der verwendeten Kartoffeln festzustellen war, und schließlich, wieviel Mengen an Schwefliger Säure in Handelsprodukten gefunden werden konnten und wieviel davon nach Zubereitung der Speisen zum Verzehr kommt.

Untersuchungen über das Schwefeln von Kartoffeln in Abhängigkeit vom Alter und von der Sorte, sowie von der Lagerungsart der Kartoffeln.

Die "Industrie-Kartoffelsorten": Rekord mit 12,1 % Stärke und 2,6 % Zucker,
Maritta mit 14,9 % Stärke und 2,8 % Zucker,
Maritta, gleiche Sorte, aber bei + 6° C gelagert, mit 3,8 % Zucker und
Maritta mit 18,1 % Stärke und 2,8 % Zucker wurden in Abständen folgenden 4 Untersuchungen unterworfen:

1.Versuch: 5 kg geschälter und geputzter Kartoffeln wurden in etwa 2 cm dicke Scheiben zerschnitten und dann in 7,5 l Wasser, das 6 g Natriumpyrosulfit enthielt, eine Stunde lang stehen gelassen. - Das Natriumpyrosulfit wurde jeweils auf seinen Gehalt untersucht und für die Versuche jeweils soviel mehr davon verwendet, daß die Lösung genau die angegebene Menge 100 %-iges Natriumpyrosulfit enthielt. - Danach wurde die Sulfitlösung abgegossen und die Kartoffeln 15 Minuten lang in frischem Wasser stehen gelassen. (7,5 l) Dann wurde der Gehalt an Schwefliger Säure bestimmt und der Peroxydasetest durchgeführt. Anschließend wurden die Kartoffeln drucklos gar gedämpft und wieder auf ihren Gehalt an SO_2 untersucht.

2.Versuch: Gegenüber dem ersten Versuch wurde die Aufbewahrungszeit in der Sulfitlösung auf 30 Minuten verkürzt.

3.Versuch: Die wie bei den vorigen Versuchen vorbereiteten Kartoffeln wurden in 7,5 l Wasser, das 0,2 g Natriumpyrosulfit enthielt, 20 Minuten lang bei 75° C vorgegart. Dann wurde das sulfithaltige Wasser abgegossen und die Kartoffeln in 7,5 l frischem Wasser kurz abgespült. Das Spülwasser wurde abgegossen und die Kartoffeln in 7,5 l Wasser, dem 2 g Natriumpyrosulfit zugesetzt war, gargekocht. Die gekochten Kartoffeln wurden auf ihren Gehalt an Schwefliger Säure untersucht.

4.Versuch: 5 kg Kartoffeln wurden geschält, geputzt und in Streifen von etwa 6 x 8 mm geschnitten. Dann wurden sie in 7,5 l Wasser, das 1 g Natriumpyrosulfit enthielt, 20 Minuten lang aufbewahrt. Danach wurde 7 1/2 Minuten lang bei 85 - 90° C blanchiert. Daran schloß sich die SO₂-Bestimmung und der Peroxydasetest.

Die Versuchsergebnisse: (Alle Ergebnisse berechnet auf Trockensubstanz)

Datum des Versuchs	SO ₂ - Gehalt nach dem Schwefeln	SO ₂ - Gehalt nach dem Dämpfen	Peroxydasetest vor nach dem Dämpfen	
Kartoffelsorte "Rekord" mit 12,1 % Stärke und 2,6 % Zucker				
Versuch 1:				
20.3.	1,4 ppm	1,0 ppm	+	-
5.4.	2,5 ppm	1,0 ppm	+	-
17.4.	3,0 ppm	2,5 ppm	+	-
3.5.	3,0 ppm	2,5 ppm	+	-
26.6.	3,5 ppm	5,0 ppm	+	-
Versuch 2:				
20.3.	2,0 ppm	1,5 ppm	+	-
5.4.	1,5 ppm	1,0 ppm	+	-
17.4.	3,0 ppm	2,0 ppm	+	-
3.5.	2,5 ppm	2,0 ppm	+	-
27.6.	2,5 ppm	2,0 ppm	+	-
Versuch 3:				
21.3.		180 ppm		-
8.4.		185 ppm		-
14.4.		179 ppm		-
3.5.		183 ppm		-
27.6.		171 ppm		-

Datum des Versuchs	SO ₂ - Gehalt nach dem Schwefeln	SO ₂ - Gehalt nach dem Dämpfen bzw. Blanchieren	Peroxydasetest vor nach dem Dämpfen	
Versuch 4:				
21.3.		4,0 ppm		-
9.4.		1,0 ppm		-
18.4.		4,0 ppm		-
3.5.		2,0 ppm		-
26.6.		1,5 ppm		-
Kartoffelsorte "Maritta" mit 14,9 % Stärke und 2,8 % Zucker				
Versuch 1:				
7.3.	5,0 ppm	1,5 ppm	+	-
10.4.	3,0 ppm	1,0 ppm	+	-
Versuch 2:				
7.3.	5,0 ppm	1,5 ppm	+	-
10.4.	3,0 ppm	1,0 ppm		
Versuch 3:				
8.3.		130 ppm		
9.4.		111 ppm		
Versuch 4:				
9.3.		3,5 ppm		-
9.4.		2,0 ppm		-
Kartoffelsorte "Maritta", kalt gelagert, 14,9 % Stärke, 3,8 % Zucker				
Versuch 1:				
11.4.	3,0 ppm	2,0 ppm	+	-
21.6.	2,0 ppm	0,5 ppm	+	-
Versuch 2:				
11.4.	1,5 ppm	1,0 ppm	+	-
21.6.	1,0 ppm	0,5 ppm	+	-

Datum des Versuchs	SO ₂ - Gehalt nach dem Schwefeln	SO ₂ - Gehalt nach dem Dämpfen bzw. Blanchieren	Peroxydasetest vor nach dem Dämpfen	
Versuch 3:				
14.4.		155 ppm		-
23.6.		124 ppm		-
Versuch 4:				
14.4.		1,0 ppm		-
23.6.		0,5 ppm		-
<u>Kartoffelsorte "Maritta" mit 18,1 % Stärke und 2,8% Zucker</u>				
Versuch 1:				
19.4.	3,0 ppm	2,5 ppm	+	-
5.5.	2,5 ppm	2,5 ppm	+	-
26.6.	2,5 ppm	1,5 ppm	+	-
Versuch 2:				
19.4.	2,0 ppm	2,0 ppm	+	-
5.5.	1,5 ppm	1,0 ppm	+	-
26.6.	1,0 ppm	0,5 ppm	+	-
Versuch 3:				
19.4.		129 ppm		-
5.5.		89 ppm		-
26.6.		86 ppm		-
Versuch 4:				
19.4.		3,0 ppm		-
8.5.		2,0 ppm		-
26.6.		1,5 ppm		-

Aus diesen Versuchen lässt sich eine Abhängigkeit des SO₂ - Gehaltes von der Lagerungsdauer der Kartoffeln nur für den Versuch 3 bei allen Sorten nachweisen. Es ist dabei eine deutliche Abnahme des SO₂ - Gehaltes auf das Versuchs-

ende hin zu beobachten.

Bei Versuch 1 und 2 zeigen die Kartoffeln der Sorte "Rekord" eine deutlich stärkere SO_2 - Aufnahme und auch ein höheres Bindevermögen für SO_2 gegen das Ende der Versuchszeit. Da diese Kartoffelsorte die Lagerzeit am schlechtesten überstand, dürfte es sich um den Einfluß der wesentlich größeren Aufnahmefähigkeit für Flüssigkeiten - in diesem Fall Sulfitlösung - durch die welken Kartoffeln handeln. Die Sorte Maritta, die sich bei der Lagerung wesentlich besser hielt, zeigt diese Erscheinung nicht.

Während bei den Versuchen 1, 2 und 4 kein signifikanter Unterschied im Verhalten der 4 verschiedenen Sorten festzustellen ist, zeigt der Versuch 3 ganz deutlich, daß zwischen den 4 Sorten ein Unterschied in der Aufnahmefähigkeit für SO_2 besteht. Es kann sich hierbei nicht um eine Abhängigkeit vom Zuckergehalt und von der Bindung der Schwefligen Säure an Zucker handeln, sonst müsste die kalt gelagerte "Maritta" mit 3,8 % Zucker deutlich das meiste SO_2 binden. Das ist aber nicht der Fall. Auch vom Stärkegehalt wird die Bindung von SO_2 nicht beeinflusst. Interessant ist auch, daß die Peroxydase durch das Schwefeln nicht zerstört, sondern erst durch das Erhitzen inaktiviert wird.

Nach dem Einfluß der Sortenwahl auf den SO_2 - Gehalt der geschwefelten Kartoffeln interessierte nun die Abhängigkeit des SO_2 - Gehaltes von der Art der Schwefelung. Insbesondere wurde der Einfluß der verschieden langen Einwirkungsdauer der Sulfitlösung und der Einfluß der Temperatur der Sulfitlösung auf den SO_2 - Gehalt der geschwefelten Kartoffeln untersucht.

Einfluß der Einwirkungsdauer der Sulfitlösung auf die Kartoffeln

5 kg Kartoffeln der Sorte "Maritta" mit 18,1 % Stärke und 2,8 % Zucker wurden geschält, geputzt und in 2 cm dicke Scheiben zerschnitten. Danach wurden die Kartoffeln in 7,5 l Wasser, in dem 30 g Natriumpyrosulfit gelöst waren, verschie-

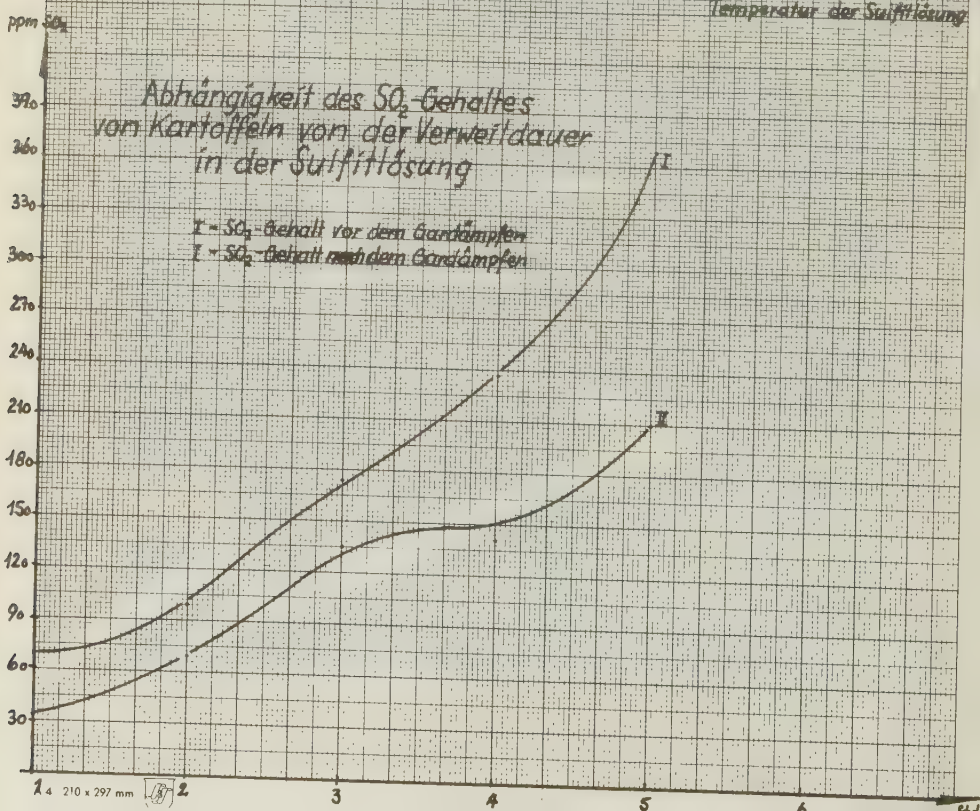
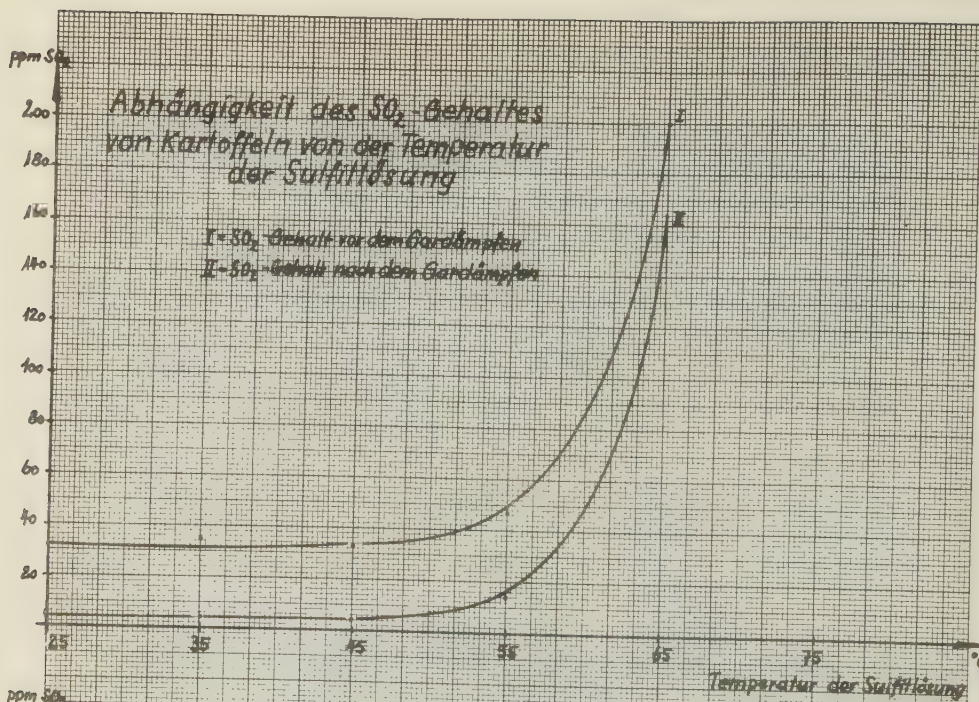
den lange aufbewahrt. Sodann wurde die Sulfitlösung abgegossen und 15 Minuten lang in 7,5 l frischem Wasser gewässert. Nach dem Wässern wurde der SO_2 - Gehalt in einer Probe bestimmt, der Rest gargedämpft und nochmals der SO_2 - Gehalt bestimmt.

Dauer der Schwefelung	SO_2 nach dem Schwefeln	SO_2 nach dem Dämpfen in ppm i.T.	Peroxydasetest vor dem Dämpfen	nach
1	68	32	+	-
2	98	68	+	-
3	174	136	+	-
4	239	140	+	-
5	371	211	+	-

Veränderung der Temperatur der Sulfitlösung
und ihr Einfluß auf den SO_2 - Gehalt der
geschwefelten Kartoffeln

Die Kartoffeln wurden, wie beim vorhergehenden Versuch beschrieben, vorbereitet. Dann wurden jeweils 1 kg Kartoffeln in 3 l Wasser, das 5 g Natriumpyrosulfit enthielt, 30 Minuten lang bei den angegebenen Temperaturen geschwefelt. Anschließend wurden die Kartoffeln 15 Minuten lang in 3 l frischem Wasser gewässert, eine Probe auf den Gehalt von SO_2 untersucht und der Rest gargedämpft. Die gedämpften Kartoffeln wurden gleichfalls auf ihren Gehalt an SO_2 untersucht.

Temperatur der Sulfitlösung	SO_2 - Gehalt nach dem Wässern in ppm	SO_2 - Gehalt nach dem Dämpfen in ppm
25° C	30	4,5
35° C	35	4,5
45° C	33	4,5
55° C	48	13,5
65° C	200	164,0



Es zeigte sich, daß sowohl die Verweildauer als auch die Temperatur der Sulfitlösung die Menge der festgehaltenen Schwefligen Säure beeinflusst. Während aber das Festhalten des SO_2 in einfacher Abhängigkeit von der Verweildauer in der Sulfitlösung erfolgt, die Kurve zeigt annähernd 2 parallele Geraden, folgt die Aufnahme des SO_2 aus der Sulfitlösung bei Veränderungen der Temperatur anderen Gesetzen. Während nämlich zwischen 25° und 45° keine Änderung in der SO_2 - Aufnahme sichtbar ist, steigt der SO_2 - Gehalt der Kartoffeln bei Schwefelungstemperaturen über 55° sprunghaft an. Es dürfte sich dabei um eine Auswirkung der beginnenden Verkleisterung der Kartoffelstärke handeln.

Untersuchung der SO_2 - Abnahme bei der Lagerung
von Kartoffelflocken in Abhängigkeit von der
Art der Trocknung und der Schwefelung

Um festzustellen, mit welchen SO_2 - Mengen der Verbraucher bei der üblichen Lagerzeit von etwa 2 Monaten noch zu rechnen hat und welchen Einfluß die Art der Schwefelung und Trocknung auf den SO_2 - Verlust bei der Lagerung hat, wurden Lagerversuche mit Kartoffelflocken bei Zimmertemperatur angesetzt.

Zur Untersuchung waren 5 Proben zur Verfügung gestellt worden. Aufbewahrt wurden die Proben in Blechdosen; vor der Probeentnahme wurden die Flocken jeweils gut durchgemischt, um nicht etwa nur die vielleicht einer stärkeren Oxydation ausgesetzten Partien an der Oberfläche zu bestimmen und dadurch ein falsches Bild zu erhalten. Der SO_2 - Gehalt wurde jeweils auf den Gehalt an Trockensubstanz berechnet, da sich der Wassergehalt der Proben während der Lagerung zum Teil veränderte.

Zur Herstellung der Kartoffelflocken, die zur Untersuchung vorlagen, dienten bei allen 5 Proben Kartoffeln der Sorte "Maritta" mit einem Stärkegehalt von 18,3 %.

Herstellung der Kartoffelflocken:

"Die Kartoffeln wurden geschält, geputzt und in etwa 2 cm dicke Scheiben geschnitten.

1. Probe: Die Kartoffelscheiben wurden bei 75°C 20 Mi-

nuten lang vorgegart und dann abgeschreckt. Danach wurden die Kartoffeln in eine 0,1 %-ige Lösung von Natriumpyrosulfit 2 Stunden lang eingelegt (1,5 l Lösung auf 1 kg Kartoffeln). Dann wurden die Scheiben 5 Minuten lang gewässert. Nach dem Zerkleinern wurde in den so behandelten Kartoffeln 414 ppm SO_2 gefunden. Nun wurde drucklos gargedämpft (20 Minuten lang). Nach dem Dämpfen wurde bei einem Wassergehalt von 78,2 % 226 ppm SO_2 gefunden. Die Trocknung erfolgte auf einem Zweiwalzentrockner bei Normaldruck und einer Walzentemperatur von 103°C , Trocknungsdauer 3,5 Minuten. Das Trockenprodukt hatte eine mittlere Flockendicke von 0,22 mm und einen Wassergehalt von 6,3 %. Nach der Herstellung wurden in den Flocken 160 ppm SO_2 gefunden."

SO_2 - Gehalt der Trockenflocken

Nach der Herstellung	160 ppm = 100 %
Nach 25 Tagen Lagerung bei 20°	132 ppm = 83 %
Nach 55 Tagen Lagerung bei 20°	33 ppm = 21 %

2.Probe: "Die Herstellung erfolgte wie bei der 1.Probe. Der SO_2 - Gehalt betrug nach der Schwefelung 457 ppm, nach dem Dämpfen 227 ppm bei einem Wassergehalt von 77,8 %. Die Trocknung wurde bei einem Druck von 30 mm Hg begonnen. Dann wurde sie so geleitet, daß nach einem Anstieg auf 40 mm Hg der Druck auf 25 mm Hg abfiel. Die Walzentemperatur betrug bei der Trocknung 52°C , die Trocknungsdauer 5 Minuten. Es wurde ein Wassergehalt von 8,1 % erzielt."

SO_2 - Gehalt der Trockenflocken

Nach der Herstellung	202 ppm = 100 %
Nach 25 Tagen Lagerung bei 20°	160 ppm = 79 %
Nach 55 Tagen Lagerung bei 20°	39 ppm = 19 %

3.Probe: "Bei dieser Probe erfolgte die Schwefelung durch Vorgaren in einer 0,08%-igen Natriumpyrosulfitlösung bei 75° über 20 Minuten. Nach dem Schwefeln betrug der SO_2 - Gehalt 204 ppm, nach dem Dämpfen 105 ppm

bei einem Wassergehalt von 78,3 % Die Trocknung wurde so durchgeführt, daß der Druck von 30 mm Hg über 40 mm Hg auf 25 mm Hg absank. Die Temperatur der Trockenwalzen belief sich auf 50° C, die Trocknungsdauer war 5 Minuten. Das fertige Produkt enthielt 9,3 % Wasser."

Gehalt der Trockenflocken an SO₂

Nach der Herstellung	89 ppm = 100 %
Nach 25 Tagen Lagerung bei 20°	76 ppm = 85 %
Nach 55 Tagen Lagerung bei 20°	29 ppm = 33 %

4.Probe: "Die Vorgarlösung bei der Herstellung dieser Kartoffelflocken enthielt 0,1 % Natriumpyrosulfit. Nach dem Schwefeln wurden 292 ppm SO₂ gefunden, nach dem Dämpfen 135 ppm bei einem Wassergehalt von 78,6 %. Die Trocknung wurde so durchgeführt, daß sich der Druck von 32 mm Hg über 42 mm Hg auf 27 mm Hg einstellte. Das Trockenprodukt hatte einen Wassergehalt von 7,6 %."

SO₂ - Gehalt der Trockenflocken

Nach der Herstellung	127 ppm = 100 %
Nach 25 Tagen Lagerung bei 20°	112 ppm = 88 %
Nach 55 Tagen Lagerung bei 20°	76 ppm = 60 %

Der Wassergehalt blieb bei den Proben 1 - 4 während der Lagerung unverändert.

5.Probe: "Diese Probe wurde wie die 4.Probe vorbehandelt. Der SO₂ - Gehalt nach dem Schwefeln betrug 327 ppm, nach dem Dämpfen 174 ppm bei einem Wassergehalt von 78,4 % . Die Trocknung erfolgte bei Normaldruck und 102° Walzentemperatur über 3,5 Minuten. Das Trockenprodukt enthielt 4,3 % Wasser."

SO₂ - Gehalt der Trockenflocken

Nach der Herstellung	107 ppm = 100 %
Nach 25 Tagen Lagerung bei 20°	94 ppm = 88 %
Nach 55 Tagen Lagerung bei 20°	59 ppm = 55 %

Der Wassergehalt stieg bei der Lagerung auf 5,2 %

Die angeführten Versuche beweisen, daß die Art der Schwefelung einen entscheidenden Einfluß auf die Abbaugeschwindigkeit des SO_2 hat. Denn während die kalt geschwefelten Produkte nach Beendigung der Lagerung nur noch 21 % und 19 % der Anfangsmenge an SO_2 enthielten, wiesen die bei 75°C geschwefelten Flocken noch Endgehalte von 33%, 60% und 55% des Anfangsgehaltes auf. Das größere Bindevermögen für SO_2 bei den heiß geschwefelten Proben dürfte wiederum auf die beginnende Verkleisterung der Stärke zurückzuführen sein.

Ob bei Normaldruck oder ob bei Unterdruck getrocknet wird, scheint auf die Lagerbeständigkeit des SO_2 ohne Einfluß zu sein. Wie nicht anders zu erwarten war, sind natürlich die SO_2 - Verluste bei der schonenden Trocknung unter vermindertem Druck erheblich geringer, 11 %, 15 % und 6 %, als bei der Trocknung bei Normaldruck, bei der Verluste von 29 % und 38,5 % eintraten. Bei sonst gleicher Behandlung der Proben tritt bei höherer Schwefelung ein geringerer prozentualer SO_2 - Verlust bei der Lagerung auf.

Größe der Aufnahme von SO_2 beim Verzehr von Gerichten aus geschwefelten Kartoffeltrockenprodukten

Um festzustellen, mit welchen Mengen an Schwefliger Säure man beim Verzehr von Kartoffeltrockenprodukten rechnen muß, wurden verschiedene Produkte aus dem Handel gezogen und auf ihren Gehalt an SO_2 untersucht. Da die Lagerdauer beim Händler unbekannt war, sagen die gefundenen Werte nichts über den Anfangsgehalt an Schwefliger Säure aus.

Lfd.Nr.	Art des Produktes	Aussehen	Wassergehalt	SO_2 -Gehalt	Deklaration
<u>Inländische Erzeugnisse:</u>					
1	Püree	Flocken	8,0 %	4 ppm	---
2	Knödel	Pulver	11,8 %	2 ppm	---
3	Knödel	Pulver	11,0 %	-	---

Lfd.Nr.	Art des Produktes	Aussehen	Wasser-gehalt	SO ₂ -Ge-halt	Deklaration
<u>Ausländische Erzeugnisse:</u>					
1	Pürree	Pulver	7,1 %	194 ppm	---
2	Pürree	Pulver	8,1 %	118 ppm	---
3	Pürree	Flocken	7,4 %	170 ppm	---
4	Pürree	Flocken	6,4 %	157 ppm	Konservierungs-medel
5	Pürree	Flocken	4,8 %	105 ppm	Sodium sulfite
6	Pürree	Pulver	7,7 %	---	---
7	Pürree	Flocken	3,9 %	46 ppm	Sodium sulfite
8	Pürree	Pulver	6,8 %	217 ppm	Sodium sulfite 0,025 %
9	Pürree	Pulver	5,5 %	143 ppm	Sodium sulfite

Es wur-de nun geprüft, wie groß die Menge der Schwefligen Säure ist, die in der zubereiteten Speise verzehrt wird. Die Speisen wurden jeweils genau nach den auf der Verpackung angebrachten Rezepten angefertigt, lediglich bei den amerikanischen Produkten wurde die Flüssigkeitsmenge so weit vergrößert, daß ein für den deutschen Geschmack normales Kartoffelpürree erhalten wurde.

Lfd.Nr.	Hergestell-Speise	SO ₂ -Gehalt der Trockenprod.	SO ₂ -Gehalt der Speise	SO ₂ -Gehalt der Speise, berechnet auf den Trockensubstanz-gehalt der Flock.
1	Klösse	4 ppm	---	---
	Puffer	4 ppm	---	---
2	Pürree	4 ppm	---	---
3	Pürree	191 ppm	22,5 ppm	126 ppm = 66 %
4	Pürree	109 ppm	20 ppm	92 ppm = 73 %
5	Pürree	60 ppm	7 ppm	42 ppm = 70 %
6	Pürree	11 ppm	2 ppm	8 ppm = 72 %
7	Pürree	255 ppm	28 ppm	150 ppm = 59 %
8	Pürree	181 ppm	21 ppm	127 ppm = 70%
9	Pürree	166 ppm	221 ppm	155 ppm = 93 %
10	Pürree	157 ppm	118 ppm	148 ppm = 94 %

Die Untersuchung zeigt, daß zwar ein Teil der Schwefligen Säure bei der Zubereitung der Speisen zerstört wird, daß aber doch etwa 66 - 94 %, im Durchschnitt 75 % der im Kartoffelprodukt vorhandenen Schwefligen Säure zum Verzehr gelangen. Rechnet man für eine Mahlzeit etwa 200 - 300 g Kartoffelpüree, so müsste man mit der Aufnahme von etwa 4 - 7 mg Schwefliger Säure rechnen, falls man die oben angeführte Tabelle als einen verbindlichen Durchschnitt rechnet.

Da der Verzehr von Kartoffelpüree aus Trockenprodukten sicherlich üblicherweise nicht öfter als etwa einmal in der Woche vorkommt, kann man wohl sagen, daß die Menge Schwefliger Säure, die wir in Kartoffelprodukten zu uns nehmen, praktisch bedeutungslos ist.

Das Verhalten von Schwefliger Säure im Trockenobst

Eine wichtige Rolle spielt die Schweflige Säure bei der Erzeugung von Trockenobst. Hierbei dient sie nicht nur als Konservierungsmittel gegen mikrobiell bedingten Verderb, sondern vielleicht noch in weit höherem Maße als Hilfsstoff, der das Mißfarbigwerden und die Bräunung des Trockenobstes verhindern soll. Die hierfür verwendeten Mengen an SO_2 sind nun erheblich höher als gewöhnlich, so wird für Trockenobst eine Menge von 1 g SO_2 pro Kilogramm vom Gesetzgeber zugelassen; bei Aprikosen und Äpfeln ist sogar ein Zusatz von 2 g pro Kilogramm erlaubt.

Es war nun von Interesse, zu sehen, wie sich der Gehalt an Schwefliger Säure während der Lagerung verändert. Diese Frage dürfte auch vom Standpunkt der Lebensmittelüberwachung großes Interesse beanspruchen, da es ja vorkommt, daß Proben nicht sofort nach der Entnahme untersucht werden können, sondern noch einige Tage liegen bleiben müssen, bevor sie bearbeitet werden. Die Beantwortung der Frage, ob sich in dieser Zeit der SO_2 - Gehalt der Probe merklich verändert und in wieweit diese Veränderung auch von den Lagerungsbedingungen abhängig ist, kann auch die Frage klären helfen, warum bei der Nachuntersuchung von beanstandeten Proben bisweilen die Beanstandung nicht mehr aufrecht erhalten werden kann.

Zur Lösung dieses Problems wurden Lagerversuche mit Aprikosen, Äpfeln und Rosinen angesetzt.

Die Lagerung erfolgte in Glasflaschen, die mit einem locker aufsitzenden Glasstopfen verschlossen waren. Die Menge der Früchte wurde jeweils in 3 Teile geteilt, deren erster bei $+6^\circ\text{C}$, der zweite bei $+20^\circ$ und der dritte bei $+30^\circ$ gelagert wurde. Dadurch wurden Vertreter der 3 möglichen Lagerungsarten in die Untersuchung mit einbezogen: Sorgfältige und vorsichtige Lagerung, normale Lagerung und extrem ungünstige Aufbewahrung.

Da zu erwarten war, daß durch die Lagerung der Wassergehalt der Trockenfrüchte beeinflusst würde, wurden die Ergebnisse einmal ohne Berücksichtigung des Wassergehaltes - wie sie etwa bei der Überwachung, wo man den Anfangswassergehalt

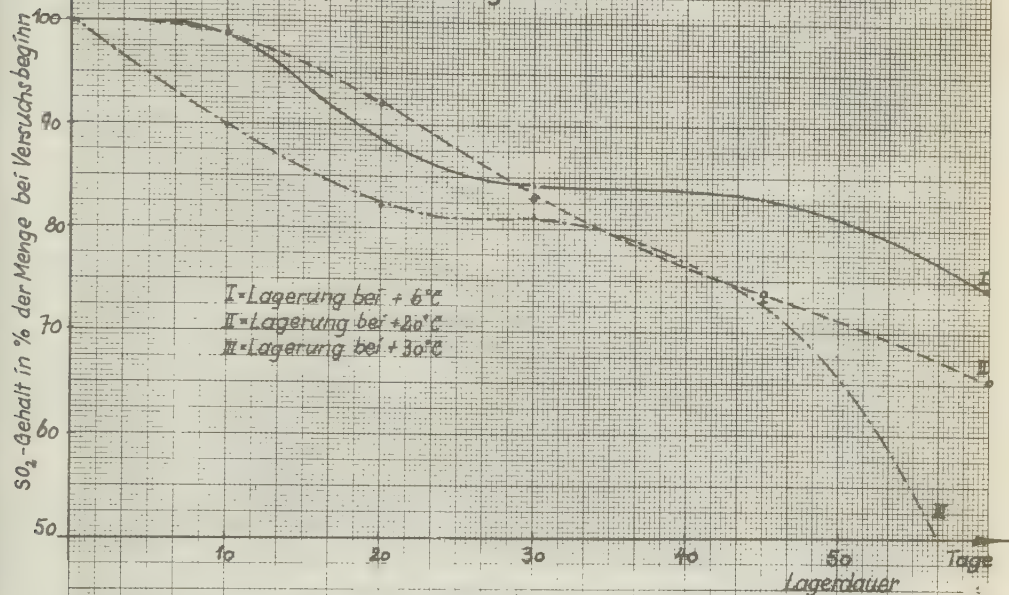
nicht kennt, gemacht werden, wenn die Proben vor der Untersuchung einige Tage liegen - und einmal berechnet auf den anfänglichen Wassergehalt bei Versuchsbeginn ausgerechnet. Die Ergebnisse, die unter Berücksichtigung des Wassergehaltes auf den Anfangswassergehalt berechnet wurden, werden in den Tabellen und Kurven als "korrigierte Werte" geführt.

Die angegebenen Werte sind jeweils das Ergebnis von Doppelbestimmungen. Vor der Bestimmung wurde das Trockenobst gut zerkleinert.

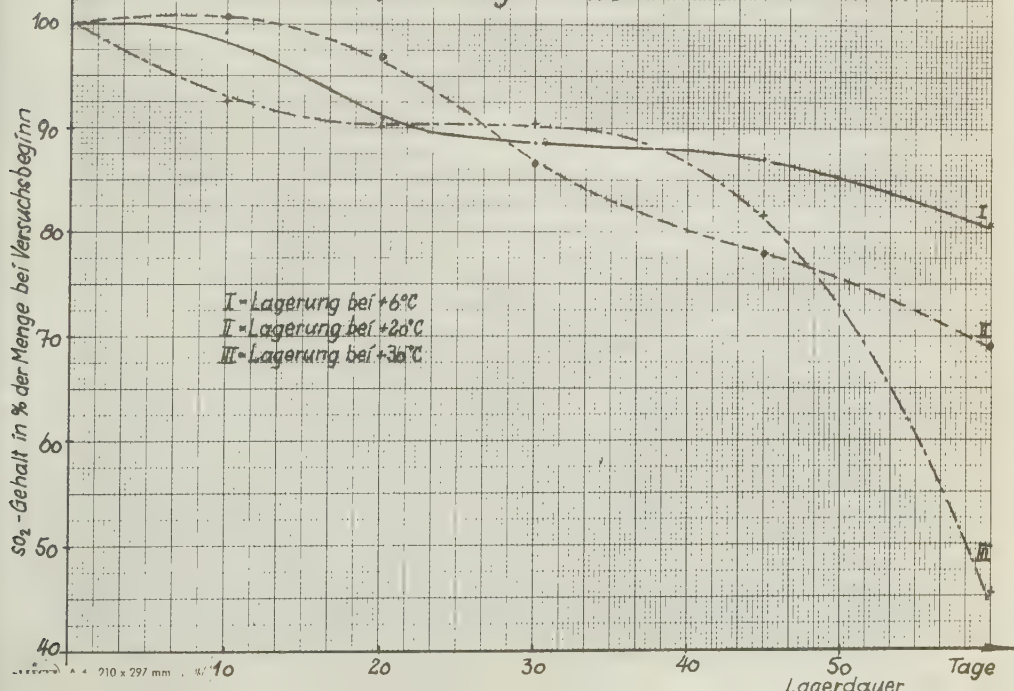
Lagerdauer in Tagen	Lagerung bei + 6°			Lagerung bei + 20°			Lagerung bei + 30°		
	SO ₂ ppm	H ₂ O in %	% des Anfangs- gehalts	SO ₂ ppm	H ₂ O in %	% des Anfangs- gehalts	SO ₂ ppm	H ₂ O in %	% des Anfangs- gehalts
<u>Aprikosen</u>									
korrigierte Werte									
0	2620	14,1	100,0	2620	14,1	100,0	2620	14,1	100,0
10	2600	14,1	99,3	2590	12,5	99,0	2350	11,6	89,9
20	2300	12,3	87,9	2410	11,2	92,0	2150	5,6	82,2
30	2220	10,5	84,8	2170	10,7	82,9	2130	4,4	81,5
45	2180	10,3	83,3	1930	9,5	73,7	1920	4,3	73,4
60	1950	7,0	74,5	1710	9,0	65,4	1050	3,0	40,1
unkorrigierte Werte									
0	2620	14,1	100,0	2620	14,1	100,0	2620	14,1	100,0
10	2600	14,1	99,3	2640	12,5	100,8	2420	11,6	92,5
20	2380	12,3	90,9	2490	11,2	95,2	2360	5,6	90,1
30	2320	10,5	88,6	2260	10,7	86,4	2370	4,4	90,5
45	2280	10,3	87,0	2030	9,5	77,6	2140	4,3	81,8
60	2110	7,0	80,7	1810	9,0	69,1	1180	3,0	45,1
<u>Äpfel</u>									
korrigierte Werte									
0	1040	13,5	100,0	1040	13,5	100,0	1040	13,5	100,0
10	1020	13,3	98,2	1010	13,1	97,1	1040	7,3	100,0
20	950	11,2	91,3	920	12,7	88,5	890	5,6	85,6

Abnahme des SO_2 -Gehaltes bei der Lagerung von getrockneten Aprikosen unter verschiedenen Lagerungsbedingungen

a) Korrigierte Werte

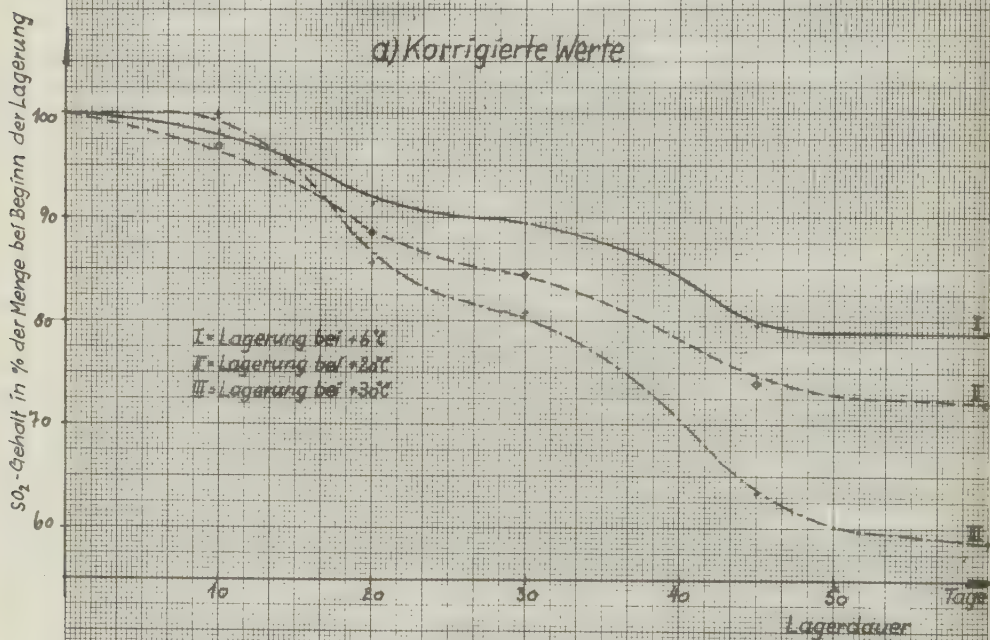


b) Unkorrigierte Werte

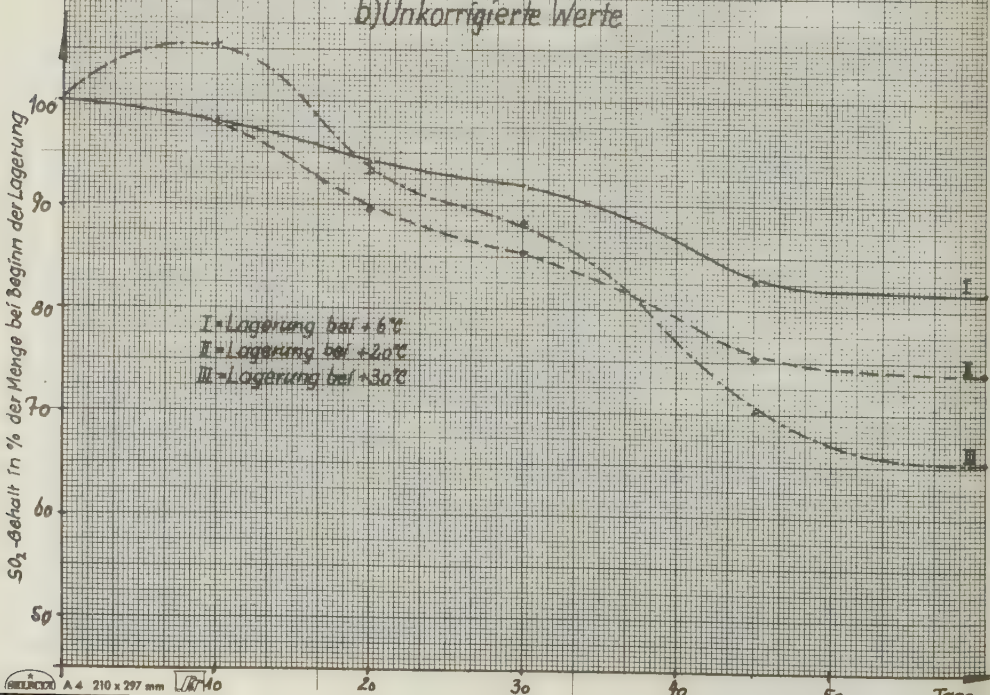


Abnahme des SO_2 -Gehaltes bei der Lagerung von getrockneten Ringäpfeln bei verschiedenen Lagerungsbedingungen

a) Korrigierte Werte



b) Unkorrigierte Werte



Lagerdauer in Tagen	Lagerung bei +6°			Lagerung bei +20°			Lagerung bei +30°		
	SO ₂ ppm	H ₂ O in%	% des Anfangs- gehaltes	SO ₂ ppm	H ₂ O in%	% des Anfangs- gehaltes	SO ₂ ppm	H ₂ O in%	% des Anfangs- gehaltes
30	930	10,4	89,5	880	12,1	84,6	840	4,8	80,8
45	830	10,7	79,5	770	11,3	74,1	660	4,4	63,4
60	820	10,5	78,9	750	10,0	72,1	610	3,5	58,7

unkorrigierte Werte

0	1040	13,5	100,0	1040	13,5	100,0	1040	13,5	100,0
10	1020	13,3	98,2	1020	13,1	98,1	1110	7,3	105,6
20	980	11,2	94,2	930	12,7	89,5	970	5,6	93,2
30	960	10,4	92,2	890	12,1	85,5	920	4,8	88,5
45	860	10,7	82,7	790	11,3	75,9	730	4,4	70,2
60	850	10,5	81,8	770	10,0	73,9	680	3,5	65,3

Rosinen

korrigierte Werte

0	650	16,2	100,0	650	16,2	100,0	650	16,2	100,0
10	630	14,5	97,0	650	12,2	100,0	580	10,6	89,3
20	570	9,8	87,9	430	11,1	66,2	430	5,1	66,2
30	550	9,3	84,7	410	10,8	63,2	410	3,8	63,2
45	510	8,3	78,5	400	9,0	61,6	330	3,2	50,8
60	450	7,5	69,3	370	8,3	57,0	280	2,0	43,1

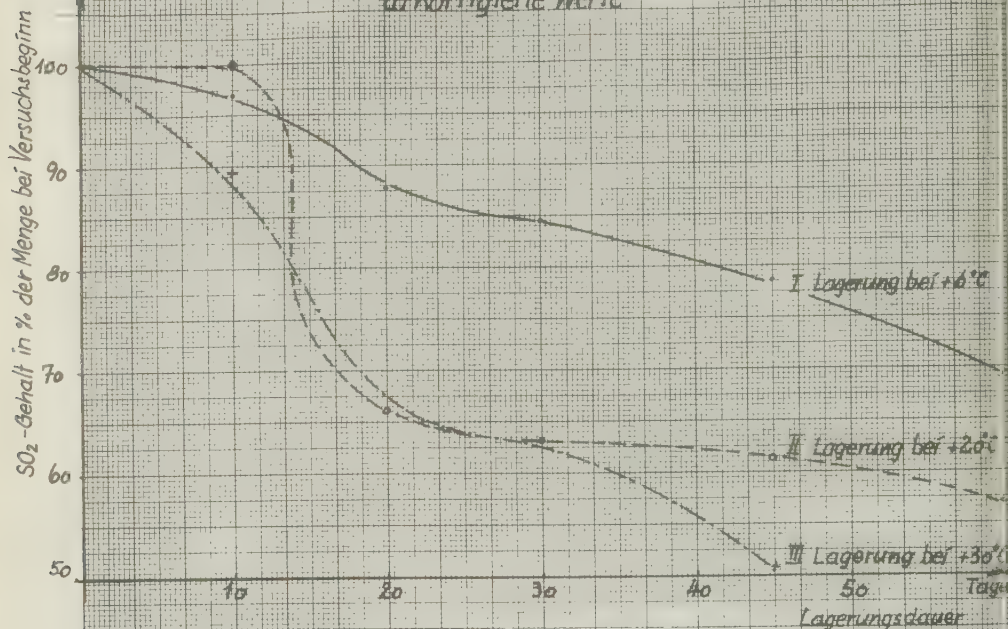
unkorrigierte Werte

0	650	16,2	100,0	650	16,2	100,0	650	16,2	100,0
10	640	14,5	98,5	680	12,2	104,5	620	10,6	95,5
20	610	9,8	93,9	460	11,1	70,8	490	5,1	75,5
30	590	9,3	90,9	440	10,8	67,8	470	3,8	72,4
45	560	8,3	86,2	430	9,0	66,2	380	3,2	58,5
60	500	7,5	77,0	410	8,3	63,2	330	2,0	50,9

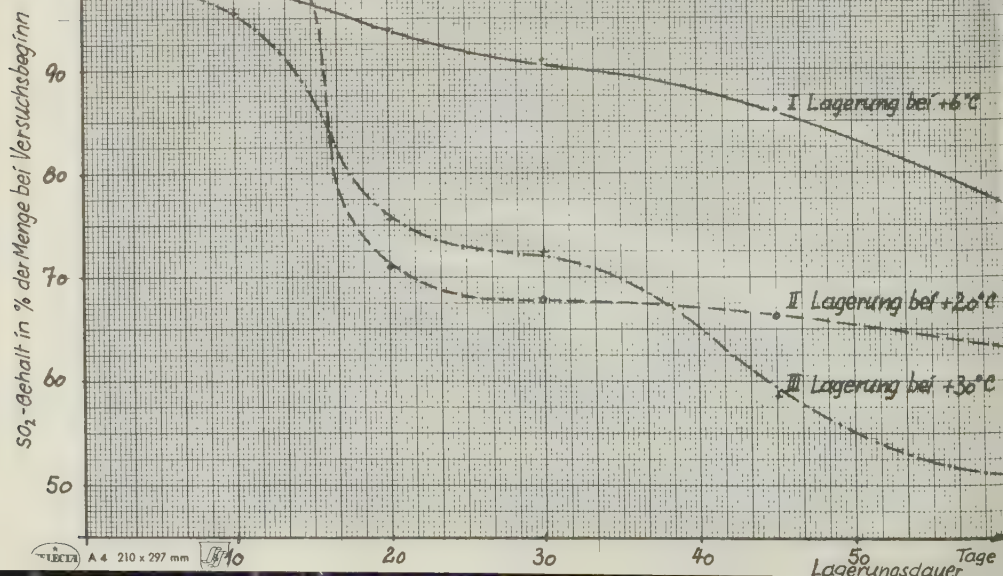
Die gleiche Versuchsanordnung wurde für Trockenobst in Verpackungen angestellt. Es handelte sich um Aprikosen in einem Kunststoffbeutel, Äpfel in einer Cellophantüte, Birnen in einem Kunststoffbeutel und um Rosinen, die ebenfalls in einem Cellophanbeutel abgepackt waren.

Abnahme des SO_2 -Gehaltes bei der Lagerung von getrockneten Rosinen unter dem Einfluß verschiedener Lagerungsbedingungen

a) Korrigierte Werte



b) Unkorrigierte Werte

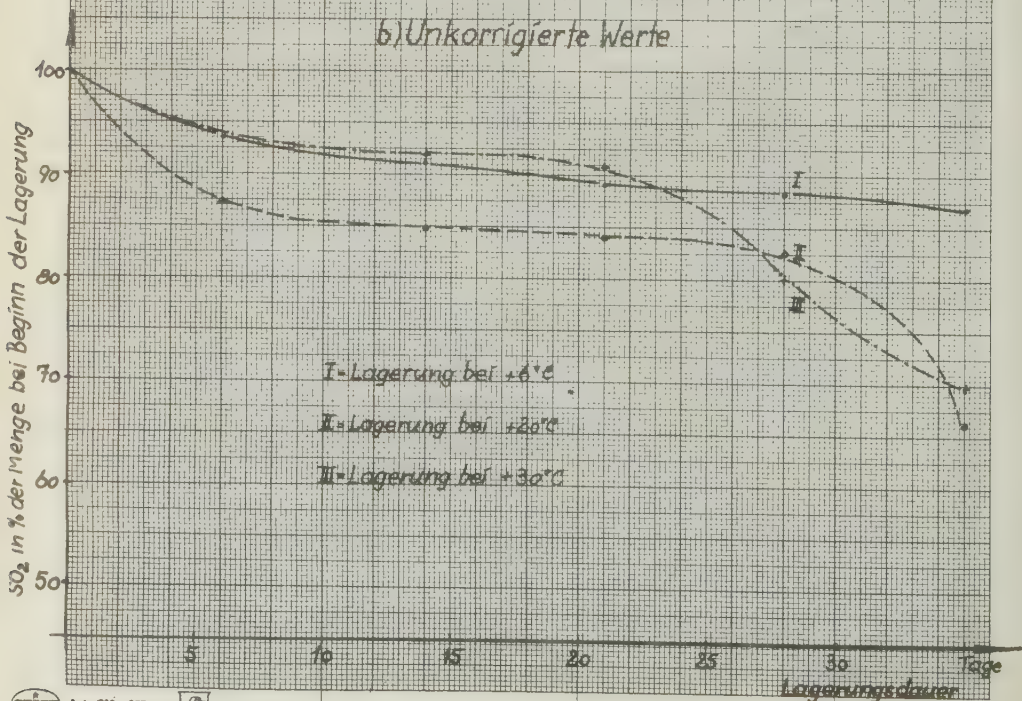
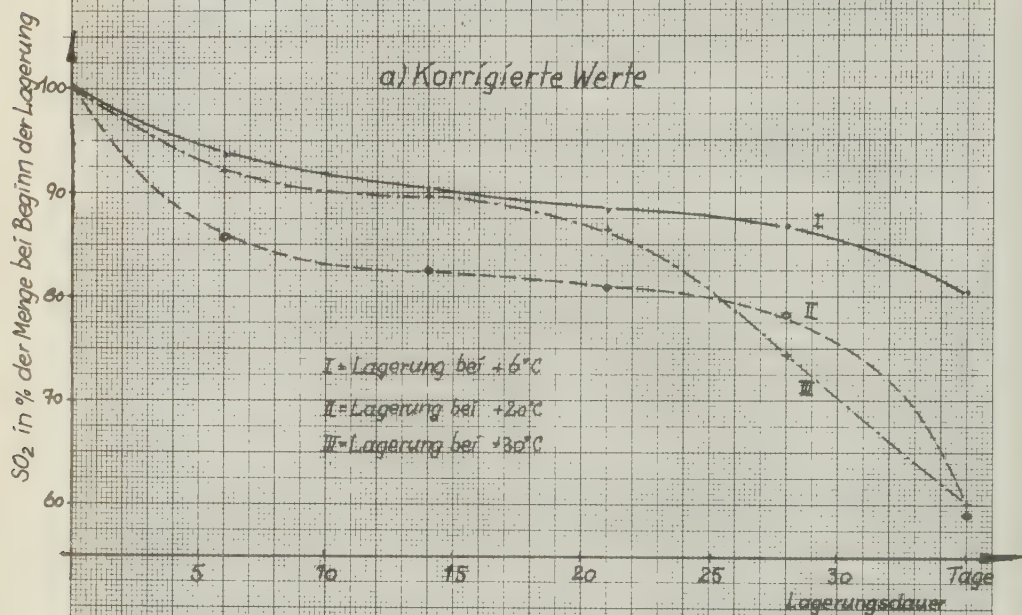


Zur Entnahme von Proben wurden die Beutel durch einen möglichst kleinen Schnitt geöffnet, der unmittelbar nach der Entnahme durch einen Streifen Tesafilm wieder verschlossen wurde.

Pro Bestimmung wurden 20 g Trockenobst eingesetzt; die Ergebnisse sind jeweils der Mittelwert von 2 Bestimmungen. Die Lagerbedingungen waren die gleichen wie beim vorhergehenden Versuch.

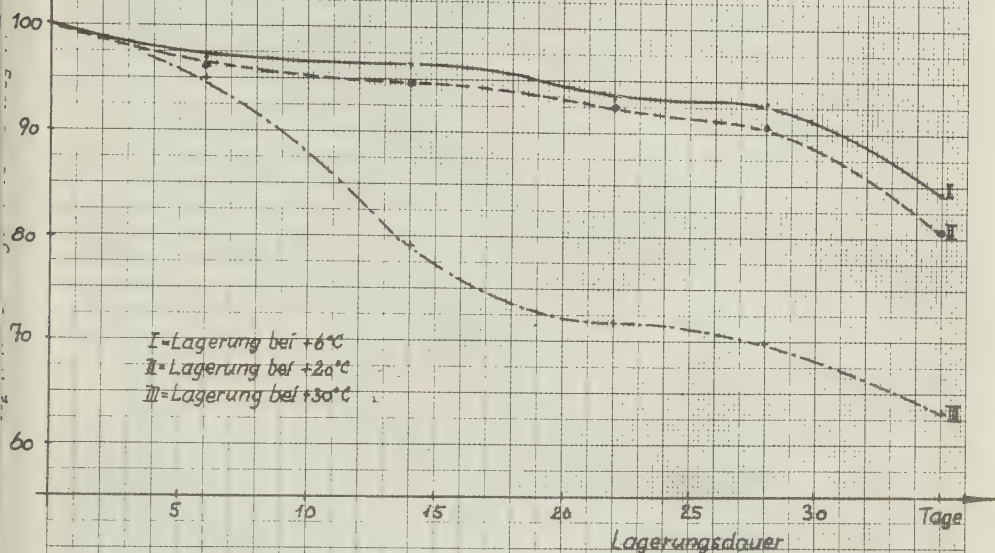
Lagerdauer in Tagen	Lagerung bei +6°			Lagerung bei +20°			Lagerung bei +30°		
	SO ₂ ppm	H ₂ O in%	% des Anfangs- gehaltes	SO ₂ ppm	H ₂ O in%	% des Anfangs- gehaltes	SO ₂ ppm	H ₂ O in%	% des Anfangs- gehaltes
<u>Birnen</u>									
korrigierte Werte									
0	1280	15,8	100,0	1250	15,5	100,0	1250	15,0	100,0
6	1200	15,6	93,7	1070	13,8	85,7	1150	14,3	92,2
14	1160	15,4	90,6	1030	13,1	82,5	1120	14,2	89,7
21	1130	15,0	88,3	1010	12,0	80,9	1080	11,0	86,5
28	1110	14,0	86,8	980	11,1	78,4	930	9,0	74,3
35	1030	9,6	80,5	740	5,0	59,1	750	3,1	60,0
unkorrigierte Werte									
0	1280	15,8	100,0	1250	15,5	100,0	1250	15,0	100,0
6	1200	15,6	93,9	1090	13,8	87,3	1170	14,3	93,7
14	1170	15,4	91,4	1060	13,1	84,9	1150	14,2	92,0
21	1140	15,0	89,2	1050	12,0	84,0	1135	11,0	90,9
28	1130	14,0	88,3	1030	11,1	82,5	1000	9,0	80,0
35	1110	9,6	86,8	830	5,0	66,4	860	3,1	69,8
<u>Aprikosen</u>									
korrigierte Werte									
0	1650	15,8	100,0	1650	15,7	100,0	1550	15,7	100,0
6	1620	15,7	96,8	1590	15,2	96,4	1470	12,3	95,0
14	1590	15,5	96,4	1560	14,0	94,6	1210	11,3	78,1
21	1540	15,2	93,3	1530	12,8	92,8	1110	10,7	71,7
28	1530	14,5	92,8	1500	11,5	90,8	1080	10,5	69,7
35	1470	13,7	89,1	1410	7,2	85,5	980	4,1	63,1

Abnahme des SO_2 -Gehaltes bei getrockneten Birnen in einem Kunststoffbeutel bei verschiedenen Lagerungsbedingungen

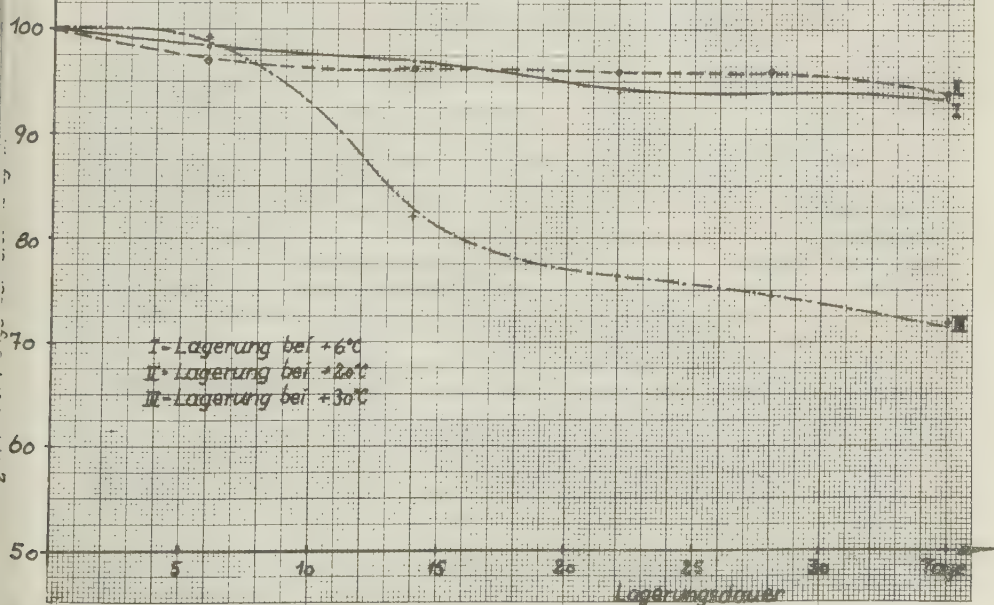


Abnahme des SO_2 -Gehaltes bei der Lagerung von Aprikosen in einem Kunststoffbeutel bei verschiedenen Lagerungsbedingungen

a) Korrigierte Werte



b) Unkorrigierte Werte



Lagerdauer in Tagen	Lagerung bei +6°			Lagerung bei +20°			Lagerung bei +30°		
	SO ₂ ppm	H ₂ O in%	% des Anfangs- gehaltes	SO ₂ ppm	H ₂ O in%	% des Anfangs- gehaltes	SO ₂ ppm	H ₂ O in%	% des Anfangs- gehaltes

unkorrigierte Werte

0	1650	15,8	100,0	1650	15,7	100,0	1550	15,7	100,0
6	1620	15,7	98,4	1600	15,2	97,0	1530	12,3	98,9
14	1600	15,5	97,0	1590	14,0	96,4	1270	11,3	82,0
21	1550	15,2	93,9	1580	12,8	95,9	1180	10,7	76,3
28	1550	14,5	93,9	1580	11,5	95,9	1150	10,5	74,3
35	1540	13,7	93,4	1550	7,2	93,9	1110	4,1	71,7

Äpfel

korrigierte Werte

0	1150	20,9	100,0	1130	19,5	100,0	1150	19,2	100,0
6	1030	20,9	89,7	1080	16,3	95,6	1030	11,7	89,7
14	800	20,8	69,6	1030	12,1	91,2	1000	8,9	87,0
21	750	20,8	65,2	960	6,5	84,9	910	4,6	79,0
28	480	19,7	41,7	910	6,3	80,5	890	3,2	77,3
35	380	19,0	33,0	700	4,9	61,9	800	2,9	69,5

unkorrigierte Werte

0	1150	20,9	100,0	1130	19,5	100,0	1150	19,2	100,0
6	1030	20,9	89,7	1120	16,3	99,1	1130	11,7	98,3
14	800	20,8	69,5	1120	12,1	99,1	1130	8,9	98,3
21	750	20,8	65,2	1110	6,5	98,3	1070	4,6	93,1
28	490	19,7	42,6	1060	6,3	93,8	1070	3,2	93,1
35	390	19,0	33,9	823	4,9	72,8	960	2,9	83,4

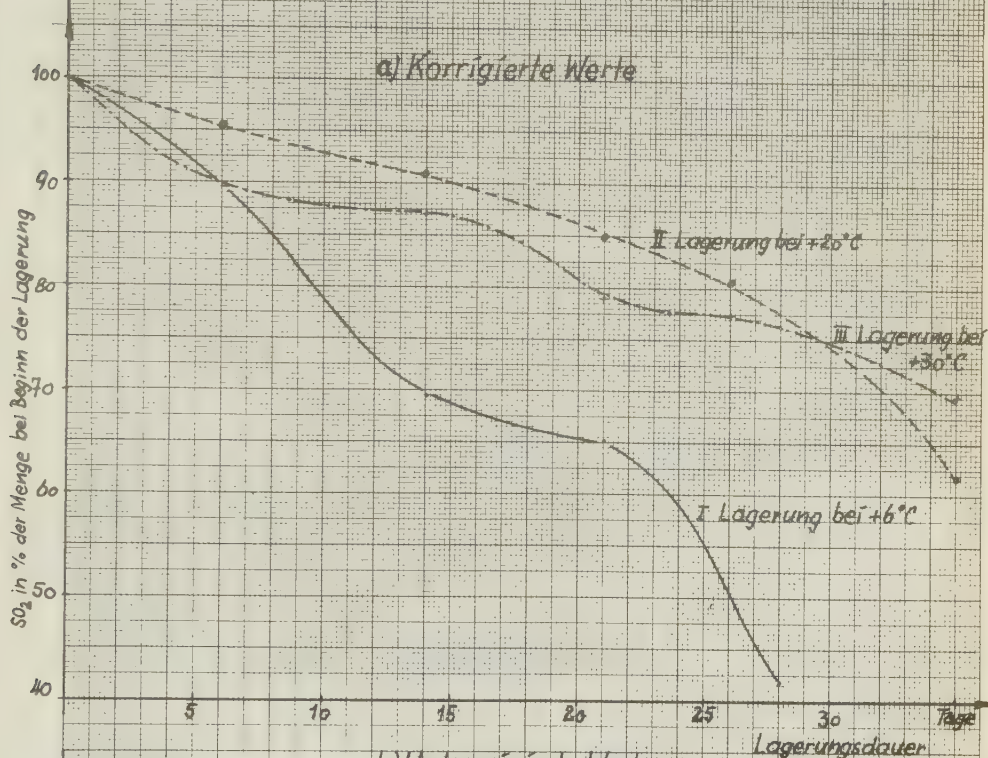
Rosinen

korrigierte Werte

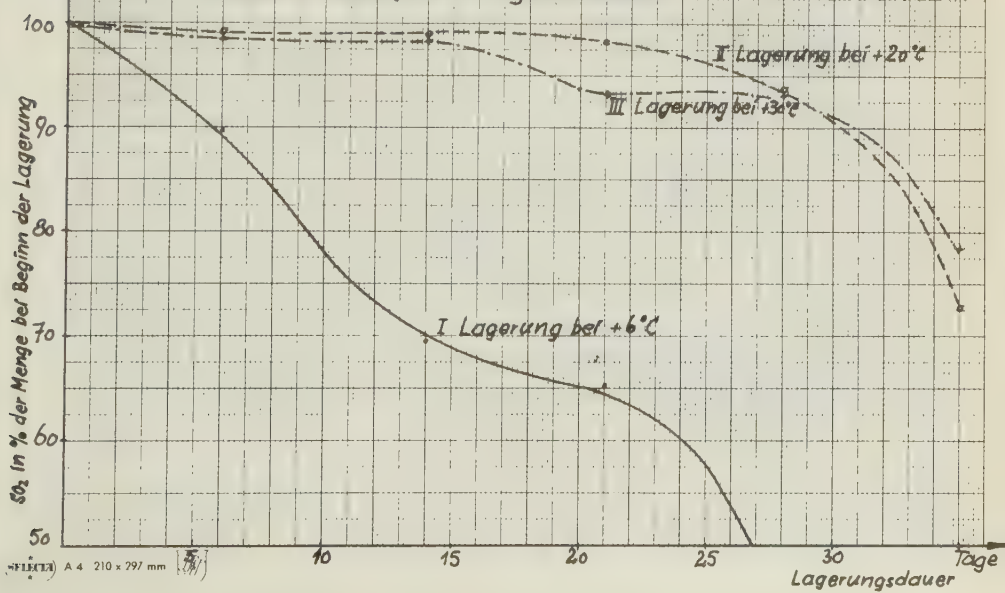
0	61	9,7	100,0	63	9,5	100,0	65	9,6	100,0
6	59	9,7	97,9	57	8,0	90,6	48	5,1	73,9
14	57	9,7	93,5	43	6,5	68,3	40	4,3	61,6
21	56	9,7	91,9	38	4,5	60,4	37	3,2	57,0
28	55	9,7	90,3	37	3,9	58,8	36	2,7	55,4
35	51	9,6	83,8	36	3,8	57,2	35	2,0	53,9

Abnahme des SO_2 -Gehaltes bei getrockneten Ringäpfeln in einem Cellophanbeutel bei verschiedenen Lagerungsbedingungen.

a) Korrigierte Werte



b) Unkorrigierte Werte

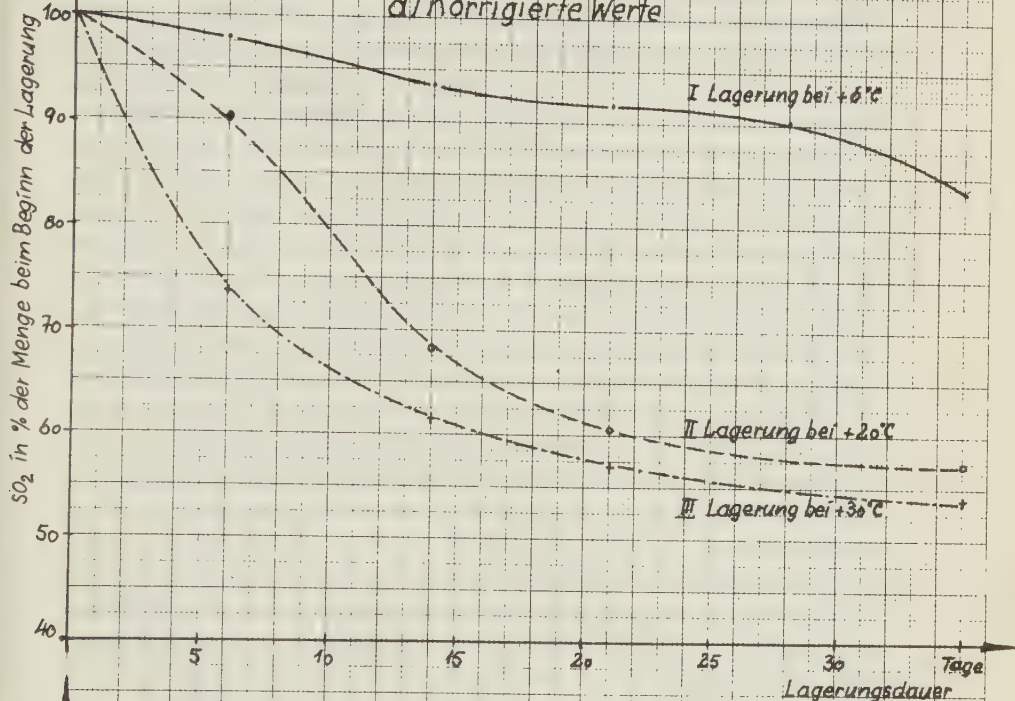


Lagerdauer in Tagen	Lagerung bei +6°			Lagerung bei +20°			Lagerung bei +30°		
	SO ₂ ppm	H ₂ O in%	% des Anfangs- gehaltes	SO ₂ ppm	H ₂ O in%	% des Anfangs- gehaltes	SO ₂ ppm	H ₂ O in%	% des Anfangs- gehaltes
unkorrigierte Werte									
0	61	9,7	100,0	63	9,5	100,0	65	9,6	100,0
6	59	9,7	97,9	58	8,0	92,2	50	5,1	76,9
14	57	9,7	93,5	44	6,5	69,9	42	4,3	64,7
21	56	9,7	91,9	40	4,5	63,5	40	3,2	61,6
28	55	9,7	90,3	39	3,9	62,0	39	2,7	60,0
35	51	9,6	83,8	38	3,2	60,4	38	2,0	58,5

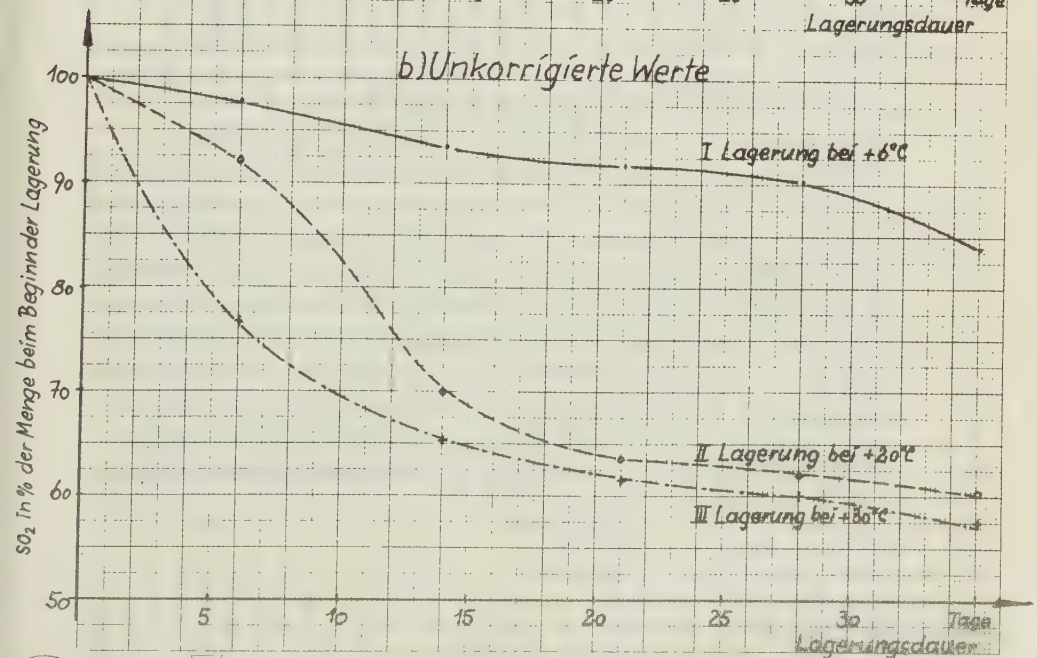
Auswertung der Kurven und Tabellen: Die Erwartung, daß bei der Lagerung des Trockenobstes der Abbau von der Lagerungstemperatur abhängig ist, erwies sich als nur bedingt richtig. Bei den unverpackt in Glasgefäßen gelagerten Früchten nahm der Gehalt an SO₂ erwartungsgemäß bei den kühl gelagerten Früchten am langsamsten ab. Auffällig ist, daß der SO₂ - Verlust fast stufenförmig verläuft. Es scheint, daß ein bestimmter Anteil des SO₂ leichter oxydierbar vorliegt und zuerst abgebaut wird, dann erst folgt die restliche Menge der Schwefligen Säure. Möglicherweise hängt dies mit der Bindung der Schwefligen Säure an verschiedene Inhaltsbestandteile des Trockenobstes zusammen. Auch die Tatsache, daß der SO₂-Verlust bei verschiedenen Obstsorten verschieden groß ist, scheint auffällig; so wurden bei der Lagerung der Aprikosen 25,5% und 59,9% / 34,6% abgebaut, während bei den Äpfeln die entsprechenden Werte 21,1%, 25% und 41,3% betragen. Die Rosinen zeigten den stärksten SO₂-Verlust mit 30,7%, 43% und 56,9%. Die Verlustquote ist also abhängig von der Obstsort. Es ist weiterhin bemerkenswert, daß sich der beschleunigende Einfluß der höheren Temperaturen auf den Abbau von SO₂ erst nach einer gewissen Zeit, etwa nach 40 Tagen, deutlich manifestiert. Vielleicht liegt dies an einer gewissen Verhornung der Obsteroberfläche, die zunächst die Schweflige Säure vor der Vernichtung schützt.

Abnahme des SO_2 -Gehaltes von Rasinen in einem Cellophanbeutel während der Lagerung unter verschiedenen Bedingungen

a) Korrigierte Werte



b) Unkorrigierte Werte



Die Kurvenbilder der "unkorrigierten Werte" sind auffallend. Es wird vielfach durch den bei der Lagerung auftretenden Wasserverlust eine Erhöhung des SO_2 -Gehaltes vorgetäuscht. Die Abnahme der Schwefligen Säure wird weiterhin durch die Abnahme des Wassergehaltes teilweise kompensiert, der SO_2 -Verlust erscheint also geringer, als er tatsächlich ist. Dadurch verlaufen die unkorrigierten Kurven flacher als die korrigierten.

Für die Lebensmittelüberwachung ergibt sich zwingend, daß bei der Untersuchung und Beurteilung der Gegenprobe auf die Lagerdauer geachtet werden muß, denn die Schweflige Säure kann nach 10 Tagen Lagerung um 8 %, nach 20 Tagen um mehr als 20 % abnehmen. Der entgegengesetzte Fall, eine scheinbare Zunahme, tritt nur bei sehr ungünstiger Aufbewahrung ein und hat bei den ausgeführten Versuchen niemals den Wert von 6 % erreicht. Es wäre also zu verlangen, daß Trockenobst möglichst rasch nach der Entnahme untersucht wird. Falls dies nicht möglich ist, oder falls eine 2. Probe untersucht werden muß, so muß die Probe bei niedriger Temperatur möglichst kurze Zeit gelagert werden.

Bei der Lagerung des Trockenobstes in Kunststoffbeuteln liegen die Verhältnisse ähnlich. Nur ist hierbei die Vortäuschung von zu hohen SO_2 -Werten nicht aufgetreten, weil durch die Ausbildung eines wasserdampfgesättigten Raumes in den Kunststoffbeuteln der Wasserverlust langsamer auftritt. Ein sehr interessantes Bild zeigen hierbei die Äpfel. Diese waren in einfachen Cellophantüten ohne Verschuß verpackt, der Verschuß war durch einfaches Zudrehen des Tütenhalses, also sehr unvollkommen, bewerkstelligt. Die Folge davon war, daß die bei $+20^\circ$ und bei $+30^\circ$ gelagerten Äpfel, begünstigt durch den hohen Wassergehalt, sehr rasch Wasser abgaben und dabei oberflächlich verhornten. Durch diese Hornschicht war das restliche SO_2 sehr gut geschützt und widerstand dadurch sehr lange dem Abbau. Das kühl gelagerte Gut verlor dagegen sein SO_2 relativ rasch. Bei den im vorigen Versuch beschriebenen Äpfeln trat dieser Effekt nicht auf, weil der Wassergehalt wesentlich niedriger lag. Bei den in einem Cellophanbeutel verpackten Rosinen wurde die Beobachtung bestätigt,

daß dieses Gut besonders empfindlich mit einer Abnahme des SO_2 -Gehaltes auf hohe Lagertemperaturen reagiert. Es zeigte sich dabei, daß durch die Lagerung im Beutel die Geschwindigkeit des SO_2 - Abfalls verringert wird. Erstaunlicherweise zeigt die Kurve im wesentlichen das gleiche Bild wie beim ersten Versuch, der Lagerung ohne Verpackung, obgleich die SO_2 - Menge diesmal nur etwa ein Zehntel der beim ersten Versuch vorhandenen Menge betrug.

Zusammenfassend lässt sich sagen: Ist eine Untersuchung des SO_2 - Gehaltes von Trockenobst nicht sofort möglich, so muß bei der Bewertung des Ergebnisses die Lagerzeit, die Lagertemperatur und der eventuelle Wasserverlust bei der Lagerung berücksichtigt werden. Erst wenn diese Faktoren berücksichtigt sind, lässt sich unter Bezugnahme auf die angeführten Kurven ein ursprünglicher SO_2 - Gehalt bei der Probenahme aus dem gewonnenen Ergebnis überschlagmäßig ermitteln. Eine genaue Feststellung der Verlustquote an SO_2 dürfte nicht möglich sein, da der Verlust an SO_2 von sehr vielen Faktoren wie Sortenwahl, Trocknungsart, Art der Schwefelung, Dauer der Lagerung vor der Entnahme der Probe, Art dieser Lagerung u.s.w. abhängig ist, die im einzelnen nicht bekannt sind und deren Auswertung nicht möglich erscheint, die aber die Größe des SO_2 -Verlustes während der Lagerung zwischen 2 Untersuchungen beeinflussen.

Größe der Aufnahme von SO_2 beim Verzehr von zubereitetem Trockenobst

Da sich im Trockenobst recht hohe Mengen an Schwefliger Säure befinden, ergab sich die Frage, wieviel davon eigentlich bei der Zubereitung des Trockenobstes verloren geht und wieviel dem menschlichen Organismus zugeführt wird. Nach HEINTZE (39) werden etwa 50 % der im Obst vorhandenen Schwefligen Säure mit dem fertigen Kompott verzehrt, eine Angabe, die natürlich von der Art der Zubereitung und von der Dauer des Kochens abhängig ist.

Für die eigenen Untersuchungen wurden Aprikosen (halbe Früchte), Äpfel (Ringe) und Birnen (halbe Früchte) verwendet.

Die Früchte wurden unzerkleinert etwa 1 Stunde lang eingeweicht - für jede Probe 50 g Trockenobst in 300 ml Wasser - und dann mit dem Einweichwasser zum Kochen gebracht und 30 Minuten lang in schwachem Sieden erhalten. Danach wurden sie zum Abkühlen stehen gelassen und die gesamte Probe der Schwefligsäurebestimmung unterworfen.

Aprikosen: Die Früchte enthielten 1880 ppm SO_2 ; nach der Verarbeitung wurden folgende Werte, berechnet auf das Trockenobst, gefunden:

Gehalt an SO_2	% des Anfangsgehaltes
390 ppm	20,8 %
350 ppm	18,6 %
380 ppm	20,2 %
420 ppm	22,3 %
410 ppm	21,8 %

Mittelwert:

390 ppm	20,7 %
---------	--------

Äpfel: Ausgangsgehalt 870 ppm, Berechnung wieder auf das Trockenobst bezogen:

Gehalt an SO_2	% des Anfangsgehaltes
180 ppm	20,6 %
230 ppm	26,4 %
200 ppm	23,0 %
180 ppm	20,6 %
160 ppm	18,4 %

Mittelwert:

190 ppm	21,8 %
---------	--------

Birnen: Ausgangsgehalt 600 ppm

Gehalt an SO_2	% des Anfangsgehaltes
320 ppm 330 ppm	53,4 % 55,0 %
350 ppm 270 ppm	57,4 % 45,0 %
310 ppm	51,8 %

Es zeigten also lediglich die großstückigen Birnen einen SO_2 - Verlust von etwa 50 %, bei den Aprikosen und Äpfeln trat ein Verlust von fast 80 % auf. Es erscheint schwierig, einen generellen Prozentsatz des SO_2 zu benennen, der bei der Zubereitung verloren geht. Die 50 %, die Heintze als einen Mittelwert beschreibt, wurden bei den angeführten Versuchen weit überschritten. Die Menge des "Rest - SO_2 " scheint von so vielen Faktoren abzuhängen, wie die Art der Erhitzung, die Einweichdauer, die Stärke der Schwefelung, die Art und auch die Sorte des Obstes, daß lediglich die Aussage berechtigt erscheint, daß mindestens 50 % (oder mehr) der ursprünglich vorhandenen SO_2 - Menge bei der Zubereitung verloren geht und somit also höchstens die Hälfte der eingesetzten Schwefligen Säure aufgenommen wird.

Die Schweflige Säure bei der Essigbereitung

Die Essigsäure ist die wichtigste Genussäure überhaupt, so werden in Deutschland pro Kopf und Jahr 200 g reine Essigsäure verbraucht (40), das entspricht einer Menge von 4 l Speiseessig mit 5 % Essigsäure. Bei der Herstellung von Branntwein-essig wird nach dem Vergären dem Essig zur Vermeidung von Bildung von Schleimbakterien Schweflige Säure in Mengen bis zu 50 mg pro Liter zugesetzt.

Es war von Interesse, zu erfahren, ob die Schweflige Säure im Essig so rasch abgebaut wird, daß sie nicht mehr vom Verbraucher genossen wird, oder wenn nicht, wie schnell sie abgebaut wird und ob dieser Abbau von der Art der Lagerung abhängig ist.

Um diese Fragen zu klären, wurde eine Charge Branntwein-essig während des Fabrikationsvorganges, das heisst vom Ausstoß aus dem Essigbildner bis zur Abfüllung auf Flaschen und danach weiter in einem Lagerversuch beobachtet.

Der Essig wurde nach dem Rundpumpverfahren hergestellt. Aus 2 Essigbildnern wurden jeweils 5000 l Essig, zusammen also 10000 l, in eine gemauerte Zisterne abgelassen. Eine Probe des ausgestoßenen Essigs wurde als Blindprobe auf ihren Gehalt an SO_2 untersucht und als frei von Schwefliger Säure gefunden. Der ausgestoßene Essig wurde mit 20 Tabletten Kaliumpyrosulfit geschwefelt. Die Tabletten ergaben bei der Nachprüfung ihrer Stärke einen Gehalt von 5,16 g SO_2 , dem Essig wurden also 103,33 g SO_2 zugesetzt. Da der Essig den Essigbildner mit einem Gehalt von 10 % Essigsäure verließ, der fertige Speiseessig aber 5 % Essigsäure enthält, werden jeweils die Angaben für einen 5 %-igen Essig bis zum Verschneiden auf 5 % Stärke in Klammern beigefügt.

Nach dem Schwefeln sollte direkt eine Probe des Essigs entnommen werden. Normalerweise wird der Essig einige Zeit zum Vorklären ruhen gelassen, wobei sich dann die Schweflige Säure im Essig verteilt; weil aber eine Probe untersucht werden sollte, wurde der Essig durch Rundpumpen durchmischt. Dabei wurde so verfahren, daß mit einer Pumpe am Boden der Zisterne Essig abgezogen wurde und dicht unter der Flüssigkeitsoberfläche wieder eingebracht wurde. Auf diese Weise wurde

eine gute Durchmischung erreicht, aber die "fabrikationsfremde" Berührung mit Luftsauerstoff vermieden.

Der Essig hätte theoretisch nach dem Schwefeln 10,33 (5,16) ppm SO_2 enthalten müssen. Gefunden wurden:

Nach der Schwefelung	9,93 ppm (4,97 ppm)
Nach 24 Std. Lagern in der Zisterne	9,77 ppm (4,89 ppm)
Nach 3 Tagen Lagern in der Zisterne	9,73 ppm (4,87 ppm)
Nach 7 Tagen Lagern in der Zisterne	9,66 ppm (4,83 ppm)
Nach 9 Tagen Lagern in der Zisterne	9,60 ppm (4,80 ppm)

Nach 9 Tagen wurde der Essig auf die Verkaufsstärke von 5 % Essigsäure verschnitten. Der Essig wurde dabei mit der gleichen Menge Wasser versetzt, mit Zuckercouleur angefärbt und durch Durchpumpen von Luft gut durchgemischt. Anschließend wurde durch einen Anschwemmfilter blank filtriert und auf Flaschen gefüllt. Die Flaschen wurden unter verschiedenen Bedingungen gelagert und zwar bei + 6°, +20° und +30°. Die Flaschen waren mit einem Kunststoffverschluß verschlossen und wurden erst unmittelbar vor der Untersuchung geöffnet. Für die Untersuchungen wurden jeweils 700 ml Essig eingesetzt; die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus Doppelbestimmungen.

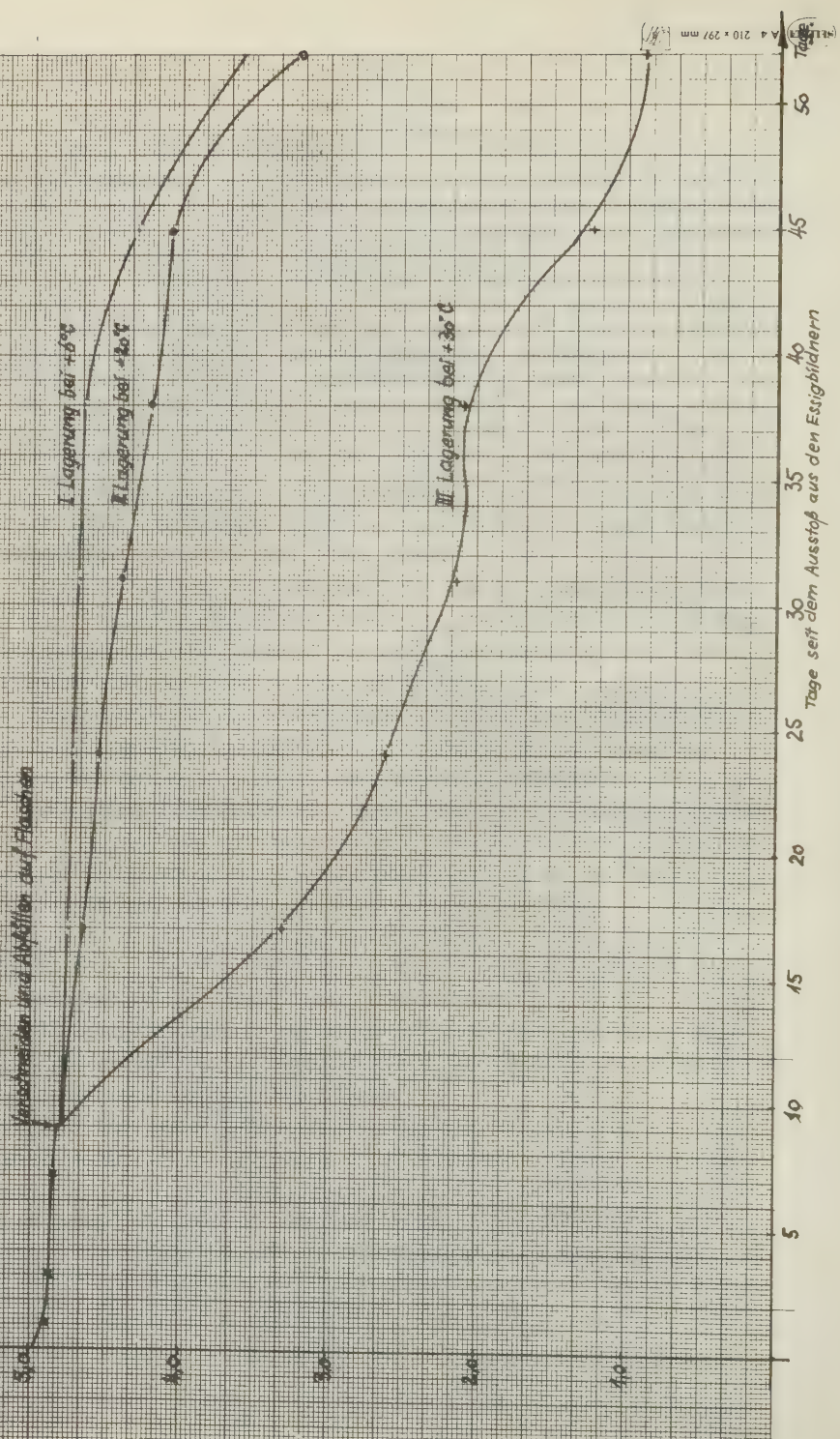
SO_2 - Gehalt nach dem Verschneiden und Filtrieren: 4,79 ppm

Lagerung in Tagen		SO_2 - Gehalt der Proben		
nach		Lagerung bei:		
Ausstoß	Verschneiden	+ 4°C	+ 20°C	+ 30°C
17	8	4,75 ppm	4,65 ppm	3,30 ppm
24	15	4,71 ppm	4,54 ppm	2,61 ppm
31	22	4,69 ppm	4,40 ppm	2,13 ppm
38	29	4,67 ppm	4,36 ppm	2,10 ppm
45	36	4,46 ppm	4,06 ppm	1,23 ppm
52	43	3,60 ppm	3,20 ppm	0,90 ppm

Die Schweflige Säure nahm also bei der Lagerung in der Zisterne während 9 Tagen um 0,33 ppm ab, das sind 3,02 %. Der SO_2 - Abfall durch das Verschneiden und Mischen erwies sich als erstaunlich klein, es ging dabei nur 0,01 ppm verloren,

Abbau des SO_2 in Essig während der Herstellung und der Lagerung

Versäueren und Abfüllen der Flaschen



berechnet auf 5 %-igen Essig; das wären 0,2 % der Anfangsmenge. Bei der Lagerung erwiesen sich die Lagerbedingungen als sehr bedeutsam für den Gehalt an SO_2 : Während bei der Lagerung bei $+ 6^\circ \text{C}$ der SO_2 - Gehalt von 4,75 ppm innerhalb von 43 Tagen auf 3,60 ppm, das sind 24 % Verlust, abfiel, sind die entsprechenden Werte bei der Lagerung bei $+ 20^\circ$ schon 3,20 ppm oder 32,5 % und bei der Lagerung bei 30°C gar 0,9 ppm, entsprechend 81 % Verlust.

Für den menschlichen Organismus sind die Mengen Schwefeliger Säure, die mit Essig aufgenommen werden, sicherlich völlig bedeutungslos, zumal ja Essig nur in sehr kleinen Mengen verzehrt wird. Selbst der heute bei manchen Firmen übliche Zusatz von 50 ppm SO_2 dürfte, dank der kleinen Mengen SO_2 , die verzehrt werden, unbedenklich sein, denn zur Bereitung von Salatsaucen, Mayonnaisen oder Kartoffelsalat wird der Essig ja höchstens eßlöffelweise verwendet.

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse sind demnach kurz folgendermaßen zusammenzufassen:

1.) Es wurden verschiedene Verfahren auf ihre Eignung zur Bestimmung der Schwefligen Säure in Lebensmitteln untersucht. Bei der Bestimmung von Modellösungen erwies sich das komplexometrische Verfahren überlegen. Es zeigte sowohl eine größere Empfindlichkeit, als auch in den für die Praxis wichtigen Bereichen eine etwas größere Genauigkeit. Bei der Untersuchung an Lebensmitteln blieben diese Vorzüge bestehen. Die Handhabung wurde als wesentlich einfacher und bequemer empfunden, als beim gravimetrischen Verfahren. Da beiden Untersuchungsverfahren eine fast völlige Spezifität eigen ist, erwies sich das komplexometrische Verfahren für die geplanten Arbeiten als die Methode der Wahl. Das acidimetrische Verfahren erwies sich lediglich für orientierende Vorversuche als geeignet. Ein gleichfalls geprüftes Verfahren, das von Diemair, Koch und Hess beschrieben wird, übertraf die anderen Verfahren in der Bequemlichkeit der Handhabung und der Einfachheit der Apparatur, erreichte aber die Genauigkeit der komplexometrischen Methode nicht ganz. Auch lag der durchschnittliche Fehler hierbei etwas ungünstiger. Trotzdem spricht für diese Bestimmungsart die einfache Handhabung und der geringe apparative Aufwand. Um die Vorteile dieses Verfahrens mit denen nach Reith - Willems zu verbinden, wurde eine Kombination dieser beiden Methoden getestet. Dabei ergab sich für diese Methode eine Genauigkeit und eine Größe des durchschnittlichen Fehlers, die praktisch dem der Methode nach Reith-Willems gleichkommt. Allerdings zeigt sie den Nachteil, daß sie nur für die Bestimmung von flüssigen Medien in Frage kommt. Aus diesem Grund und wegen der etwas größeren Genauigkeit wurde für diese Untersuchungen, die in dieser Arbeit beschrieben sind, das Verfahren nach Reith - Willems benutzt.

2.) Der in der Literatur als "scheinbares SO_2 " beschriebene Fehler, der bei der SO_2 - Bestimmung aus senföhlhaltigen Produkten auftritt, ist nicht auf eine fermentative Bildung von SO_2 in der Planze zurückzuführen, wie von anderer Seite ver-

mutet wurde, da dieses Phänomen auch bei den Versuchen mit synthetischem Allylsenföl auftrat. Es konnte vielmehr bewiesen werden, daß es sich um eine Oxydation von mitgerissenem wasserdampfvlüchtigem Senföl in der Wasserstoffperoxydvorlage der Destillationsapparatur handelt. Bei diesen oxydativen Veränderungen wird ein Teil des Öls bis zum Sulfat oxydiert und täuscht so, durch den Bariumchloridverbrauch bei der Fällung, Schweflige Säure vor.

Eine Beseitigung dieses Fehlers durch ein Abfangen des Senföls bei der Destillation oder durch Ausschütteln erwies sich als nicht möglich. Wohl aber kann der Fehler vermieden werden durch ein Senken der Destillationstemperatur, durch Destillation aus methanolischer Lösung, falls man hierbei einige Vorichtsmaßnahmen beachtet.

3.) Ein weiterer Teil der Arbeit war der Frage gewidmet, welche Faktoren einen Einfluß auf die SO_2 - Aufnahme von Kartoffeln nehmen und wie der Gehalt an SO_2 bei der Lagerung von Kartoffeltrockenprodukten von deren Vorbehandlung abhängig ist.

Eine Abhängigkeit der SO_2 - Aufnahme vom Alter der Kartoffeln konnte nur in einer Versuchsreihe festgestellt werden und zwar nahm die SO_2 - Aufnahme mit zunehmendem Alter der Kartoffeln ab, wenn die Schwefelung bei höheren Temperaturen durchgeführt wurde. Welche Kartoffeln zeigten ein größeres Aufnahmevermögen für SO_2 als frische. Bei der Schwefelung bei hohen Temperaturen zeigte sich die SO_2 - Aufnahme abhängig von der Kartoffelsorte. Ein Zusammenhang zwischen der SO_2 - Aufnahme und dem Zucker- oder Stärkegehalt konnte dagegen nicht festgestellt werden. Die Verweildauer in der SO_2 - Lösung und die Temperatur derselben erwiesen sich als bedeutsam für die SO_2 - Aufnahme durch die Kartoffeln. Während die Aufnahme aber linear mit der Verweildauer in der Sulfitlösung stieg, zeigte sich bei der Erhöhung der Temperatur keine einfache Abhängigkeit, die Aufnahmefähigkeit stieg vielmehr von einer bestimmten Temperaturgrenze an schlagartig.

Bei den Lagerversuchen mit Kartoffeltrockenflocken wurde bewiesen, daß die Vorbehandlung einen Einfluß auf die SO_2 - Aufnahme bei der Lagerung hat. So erwiesen sich kalt geschwefelte

Produkte als wesentlich "abbaufreudiger" als heiß geschwefelte. Bei normalem und bei Unterdruck getrocknete Flocken zeigten kein verschiedenes Verhalten im SO_2 - Abbau bei der Lagerung.

Schließlich wurde noch eine Reihe Kartoffeltrockenprodukte, die im Handel erhältlich sind, auf ihren SO_2 - Gehalt untersucht und der SO_2 - Verlust bei der Zubereitung der Speisen bestimmt. Dabei wurde die SO_2 - Aufnahme bei einer Mahlzeit aus Kartoffeltrockenprodukten auf etwa 4 - 7 mg bestimmt.

4.) Es erwies sich, daß der SO_2 - Verlust bei der Lagerung von verpacktem und unverpacktem Trockenobst ungleichmäßig und bei verschiedenen Obstsorten in verschiedenen Größenordnungen auftritt. Der Einfluß der Lagerungstemperatur erwies sich gleichfalls als ungleich bei verschiedenen Obstsorten. Bei unverpackt gelagertem Obst kam eine Verdeckung des SO_2 - Verlustes durch die Wasserverdunstung hinzu, die einen zu hohen SO_2 - Gehalt vortäuscht. An Hand dieses Materials wurde auf die Notwendigkeit einer möglichst raschen Untersuchung hingewiesen und auch die Problematik eines später angefertigten 2. Gutachtens aufgezeigt.

Die Aufnahme von SO_2 mit zubereitetem Trockenobst wurde auf etwa 20% des ursprünglichen Gehaltes, nur bei großen Früchten auf 50%, bestimmt.

Zuletzt wurde das Schicksal des zugesetzten SO_2 bei der Essigfabrikation und der Lagerung von Essig untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß die eingebrachte Schweflige Säure durch die Fabrikationsvorgänge kaum beeinflusst wird und auch, bei kühler Lagerung, sehr langsam und gleichförmig abnimmt. Allerdings zeigte es sich, daß die Erhöhung der Lagertemperatur den Verlust des SO_2 ganz erheblich beschleunigt. Die Menge der mit Essig zum Verzehr kommenden Schwefligen Säure zeigte sich als zu vernachlässigend klein.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- (1) HOMER Odyssee, XXII, 481; Übersetzung Tassilo von Scheffer
- (2) RÖMPP H. Chemie - Lexikon, 3938 (1958)
- (3) BIOLETTI F.H. Internat. Congr. Appl. Chem. 14, 31 (1912)
- (4) MÜLLER K. Weinbau-Lexikon, Parey-Verlag, Berlin, 1930
- (5) BASSERMANN - JORDAN F. Geschichte des Weinbaus, Keller-Verlag, Frankfurt /Main, 1907
- (6) GOLDSCHMIDT F. Der Wein, Verlag der dtsh. Weinzeitung, 1925
- (7) KOCH J. Dtsch. Weinbau 10, 343 (1955)
- (8) RIPPER M. Allg. Weintztg. 15, 363 (1898)
17, 71 (1909)
- (9) KOCH J. Weinberg und Keller, 3, 463 (1956)
- (10) VON DER HEIDE C. Der Wein, Vieweg-Verlag, Braunschweig (1922)
- (11) EICHHOLTZ F. Lehrbuch der Pharmakologie, Springer-Verlag, Berlin
- (12) FLURY F. Lehrbuch der Toxikologie, 169, ZANGGER H. Springer-Verlag (1928)
- (13) KIONKA F. Ztschr. f. Hygiene, 1902, 123
Dtsch. med. Wochenschr. 1902
Ärztl. Sachverständigenztg. 1902, 4
- (14) GAUTRELET J. Recherches sur l'action physiologique de l'acide sulfureux contenu dans les vins blancs, Bordeaux (1910)
- (15) LOCKETT MARY F. A study of the toxicity of sulphite I
NATOFF I.L.
- (16) Konservierungsstoff V.O. § 1 Abs.3
- (17) V.O. zur Ausführung des Weingesetzes
Artikel 4 Ziff. 4
- (18) Urteil des L.G. Frankenthal, Urt. vom 5.6.1956 14 K Ms. 3/54
- (19) Fruchtbehandlungs V.O. § 2 Nr.5 - 10
- (20) MONIER-WILLIAMS G.W. Determination of sulphur dioxide in foods. Rept. Public Health and Med. Subjects Nr.43, Ministry of health, London 1927

- (21) ROTHENFUSSE S. Z.U.L. 58, 98 - 109 (1929)
- (22) DIEMAIR W. KOCH J. Z.U.L. 113, 287 (1960)
HESS D.
- (23) DEIBNER L. PERNARD P. Industr. agric. aliment. 70, 1
(1953)
- (24) FRANZ F. SONNTAG G. Arb. Gesundh. - Amte (Berl.)
28, 225 (1908)
- (25) REITH J.F. Z.U.L. 108, 270 (1958)
WILLEMS J.J.L.
- (26) RICHTER J. KNY L. Z.U.L. 106, 337 (1957)
- (27) DUPAIGNE P. Ann. Falsificat. Fraudes
44, 111 (1951)
- (28) WILSON H.N. J. appl. Chem. 4, 488 (1954)
PEARSON R.M.
FITZGERALD J.
- (29) ZDENEK MALKUS Pramysl Potravin, Prag, 9 593
MILAN FARA (1958)
- (30) BEYTHIEN A. Laboratoriumsbuch für den Lebens-
mittelchemiker 43, Steinkopff-
Verlag, Dresden (1957)
- (31) SCHMIDT H. Arb. Gesundh. Amte Berlin
21, 226 (1904)
- (32) SCHWARZENBACH G. Komplexone, B.Siegfried, Zofingen
FLASCHKA H. 1954
- (33) DIEMAIR W. KOCH J. Über den Einfluss von Schwefliger
Säure und l - Ascorbinsäure bei
der Weinbereitung. Dissert.Univ.
Frankfurt /M. 1960
- (34) PRITZKER J. Beiträge zur Untersuchung und Be-
urteilung des Senfs, Tafelsenfs
und anderer Senfpräparate, Mitt.
L.M.U. u.Hygiene 14, 249, 334 (1923)
- (35) Pharmacopoea Helvetica V.
- (36) ESCHENBRENNER H. Pharmaz. Ztg. 80, 594 (1935)
- (37) ZONNEVELD H. Bestimmung der Schwefligen Säure
MEER A. in Lebensmitteln, insbesondere in
Trockengemüse. Z.U.L. 111, 198 (1959)
- (38) Fruchtbehandlungs V.O. § 2 Abs. 5
und Nachtrag

- (39) HEINTZE K. Schweflige Säure in Trockenproduk-
ten - Industr. Obst- und Gem.Ver-
wert. 47, 81 - 82, 1962
- (40) RÖMPP H. Chemie-Lexikon, 1315 (1958)
- (41) SCHWARZENBACH G. Die komplexometrische Titration
Die chem. Analyse Bd. 45, Ferdi-
nand Enke-Verlag, Stuttgart (1957)
- (42) PRIBIL R. Komplexometrie, s. 32, VEB Deut-
scher Verlag für Grundstoffindustrie
Leipzig (1960)
- (43) FLASCHKA H. Die maßanalytische Bestimmung des
In mit AeDTE. Z. anal. Chem. 140, 6
(1953)

Lebenslauf

Am 16. Februar 1935 wurde ich als Sohn des Notars Albert Bauer und seiner Ehefrau Emilie geb. Schmuhaek in Hof /Saale geboren.

In Naila bei Hof besuchte ich von 1941 bis 1945 die Volksschule, dann bis 1953 das Humanistische Gymnasium in Hof.

Von 1953 bis 1955 arbeitete ich als Apothekerpraktikant in Ansbach. Nach dem pharmazeutischen Vorexamen begann ich mit dem Studium der Pharmazie in Freiburg /Breisgau, das ich 1958 mit dem Staatsexamen abschloß.

Nach einem halben Jahr Arbeit als Kandidat in Apotheken in Schwandorf und Gelsenkirchen, um die Approbation als Apotheker zu erhalten, begann ich 1959 mit dem Studium der Lebensmittelchemie an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt /Main und dem Praktikum im Städtischen Untersuchungsamt. 1960 legte ich das Hauptexamen als Lebensmittelchemiker ab.

Seit Mai 1960 bin ich mit der Abfassung vorliegender Dissertation beschäftigt.

